国家理科基地课程建设教材

高等物理化学

刘寿长　编著

郑州大学出版社

◆ 责任编辑　吕双喜
◆ 责任校对　高军晓　高　强
◆ 封面设计　高　云
◆ 版式设计　高　云

ISBN 7-81048-977-1

ISBN 7-81048-977-1/O・22
定价：28.00元

国家理科基地课程建设教材

高等物理化学

◎ 刘寿长 编著

图书在版编目(CIP)数据

高等物理化学/刘寿长编著.—郑州:郑州大学出版社,2005.4

ISBN 7-81048-977-1

Ⅰ.高… Ⅱ.刘… Ⅲ.物理化学-高等学校-教材 Ⅳ.064

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2004)第111017号

郑州大学出版社出版发行

郑州市大学路40号　　邮政编码:450052

出版人:邓世平　　发行部电话:0371-6966070

全国新华书店经销

郑州文华印务有限公司印制

开本:787 mm×1 092 mm　　1/16

印张:19.125

字数:443千字　　印数:1~3 000

版次:2005年4月第1版　　印次:2005年4月第1次印刷

书号:ISBN 7-81048-977-1/O·22　　定价:28.00元

内容提要

本书共分五章:物理化学核心内容和基本公式;物理化学扩展内容及重要应用;统计热力学;非平衡态热力学;多相催化动力学。每章有典型例题、习题和参考答案,涵盖了物理化学的重点、难点和知识点,适宜学生自学和考研复习。

本书可作为化学专业本科生、研究生教材或参考书,也可供科研和教学人员使用。

前　言

1995年,郑州大学化学系被批准为"国家理科基础科学研究和教学人才培养基地"。1998年,化学专业开设《高等物理化学》课程,旨在加强基础,拓宽知识,为国家培养一流人才。作者承担了这一教学任务,在多年讲稿的基础上,经过修改、补充和完善,编写了此书。

物理化学博大精深,是化学化工及相关学科的重要理论基础。所谓"高等"是相对本科生《物理化学》而言,由于学时有限,这就决定了内容不能太深,范围不能太广。另一方面,既然是"高等",就不是《物理化学》的启蒙和内容的简单重复。没有扎实的物理化学基础知识,很难理解本书的内在联系和思想精髓。本书以简洁的叙述,极短的篇幅,涵盖了物理化学的重点、难点和知识点,同时结合多年的教学体会和科学研究,融入了本人的见解和观点,具有概括性、提高性和较强的实用性。

本书共分五章:物理化学核心内容和基本公式;物理化学扩展内容及重要应用;统计热力学;非平衡态热力学;多相催化动力学。前三章,力求高屋建瓴、纲举目张,主要靠学生自学。后两章,非平衡态热力学被誉为理论生物学的理论基础之一,研究不断深入,发展方兴未艾;多相催化动力学与化学动力学相比,具有明显的复杂性和广泛的实用性,是化学工程的基本理论之一,重点讲授。

本书有助于学生把握物理化学的知识框架,澄清基本概念,熟悉基础理论,牢记基本规律,了解学科前沿,掌握重点、难点和要点,激发学习兴趣,并进一步拓展物理化学基础知识。

本书参考了南京大学傅献彩、沈文霞、姚天扬编的《物理化学》及习题解答,华东理工大学胡英院士主编的面向21世纪课程教材《物理化学》,清华大学朱文涛编著的《物理化学》,北京师范大学李大珍编的《化学热力学基础》,山东大学印永嘉等编著的《物理化学简明教程》,李宣文、黄志渊译的《接触催化》([法]F·勒巴日等)等书。信阳师范学院化学系陈志勇教授、郑州大学化学系刘仲毅老师参与了本书部分章节和全部习题的编写工作。作者一并表示衷心的感谢!

由于本人水平所限,书中缺点和错误在所难免,衷心欢迎批评指正。

刘寿长

2004年8月于郑州大学

contents 目录

I 物理化学的核心内容和基本公式

物理化学的核心内容为:化学热力学和化学动力学。化学热力学研究平衡规律,化学动力学研究速率规律。平衡规律是:当系统的一个平衡态由于条件改变而成为另一个平衡态时,能量、体积和各物质的数量的变化规律。速率规律是:热量、动量和物质的传递以及化学反应中各物质数量随时间变化的规律。

1.1 化学热力学——平衡规律

热力学的一切结论主要建立在两个经验定律,即热力学第一定律和热力学第二定律的基础之上。其研究对象是大量分子的集合体,所得结论具有宏观统计意义。其特点是不考虑物质的微观结构和反应机理,不考虑变化所需要的时间。化学热力学是利用热力学第一定律来计算某过程中体系和环境的能量变换和化学反应中的热效应;利用热力学第二定律来判断变化的方向和限度。热力学第三定律,主要解决规定熵值的计算问题,在化学热力学各类计算问题中具有实际意义。

1. 热力学第一定律　内能 U、热量 Q 和功 W

热力学第一定律是能量守恒与转化定律在热现象中所具有的特殊形式。可表述为:第一类永动机是不可能造成的。所谓第一类永动机,是指不从外界吸收能量,而能够连续不断地对外做功的机器。不考虑体系的宏观运动,不考虑特殊外力场作用,能量只限于内能形式。体系由始态变到终态时,内能的增量 ΔU 等于体系从环境中吸收的热量 Q 减去体系对环境所做的功 W,即

$$\Delta U = Q - W \tag{1.1.1}$$

式(1.1.1)即热力学第一定律的数学表达式。

内能 U 是状态函数,容量性质,量纲为 J,其改变量只决定于始终态,而与途径没有关系。内能的物理意义是体系内部能量的总和,包括分子的平动能、转动能、振动能、电子和原子核的能量以及分子间相互作用的位能等。由于物质无限可分,内能绝对值尚无法确定。但这并不影响它的实际应用,物理化学关心的是内能的改变量 ΔU。

Q 和 W 与途径有关,是过程的函数,单位为 J。热和功是体系与环境进行能量交换的两种形式,没有过程,就没有热和功。规定:体系吸热,Q 为正;体系放热,Q 为负。体系对环境做功,W 为正;环境对体系做功,W 为负。

2. 焓 H

由于大多数化学反应在等压条件下进行,为了应用方便,定义了焓 H。

$$H = U + pV \tag{1.1.2}$$

焓是状态函数的组合，本身也是状态函数，容量性质，量纲为 J，同样绝对值无法确定。其改变量只决定于始终态，而与途径没有关系。H 没有明确的物理意义。

由焓的定义和热力学第一定律得到了两个重要公式：

$$\Delta U = Q_V \tag{1.1.3}$$

$$\Delta H = Q_p \tag{1.1.4}$$

式(1.1.3)、(1.1.4)必备条件是不做非膨胀功。式(1.1.3)的物理意义是：在非膨胀功为零的封闭体系中，体系在等容过程中吸收的热量全部用于增加体系的内能。式(1.1.4)的物理意义是：在非膨胀功为零的封闭体系中，体系在等压过程中吸收的热量全部用于增加体系的焓。在等容条件下内能的改变量 ΔU、在等压条件下焓的改变量 ΔH 具有明确的物理意义，它们分别等于实验上可以测定的热量 Q_V 和 Q_p。式(1.1.3)和(1.1.4)是计算等容或等压条件下热效应的依据。由于状态函数改变量与途径无关，这为计算化学反应的热效应带来很大方便。

3. 热力学第一定律的应用

第一定律应用于理想气体时，通过盖・吕萨克－焦耳实验得到，理想气体的内能和焓仅是温度的函数，因此理想气体任何过程的 ΔU 和 ΔH 都可通过下面的公式计算

$$\Delta U = nC_{V,m}(T_2 - T_1) \tag{1.1.5}$$

$$\Delta H = nC_{p,m}(T_2 - T_1) \tag{1.1.6}$$

式(1.1.5)、(1.1.6)中，n 是物质的量，$C_{V,m}$，$C_{p,m}$ 分别是物质的等容摩尔热容和等压摩尔热容。热力学第一定律应用于真实气体时，通过焦耳－汤姆逊实验得到，实际气体的内能和焓不仅是温度的函数，且与压力有关。真实气体的 ΔU 和 ΔH 可通过下述途径求得：

$$U = f(T,V)$$

$$\begin{aligned} dU &= \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV \\ &= C_V dT + \left[T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p\right]dV \end{aligned} \tag{1.1.7}$$

$$H = f(T,p)$$

$$\begin{aligned} dH &= \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T dp \\ &= C_p dT + \left[V - T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p\right]dp \end{aligned} \tag{1.1.8}$$

只要知道实际气体的状态方程，可由式(1.1.7)、(1.1.8)积分求得 ΔU 和 ΔH。

热力学第一定律应用于化学反应，解决了化学反应的热效应计算问题。

化学反应热效应是指当体系发生化学反应后，使反应产物的温度回到反应前始态的温度，体系放出或吸收的热量。热与过程有关，只有指定过程，热才有定值。一般情况下，恒压热效应大于恒容热效应，但也有例外。恒压热效应与恒容热效应的关系为：

$$Q_p = Q_V + \Delta n(RT)$$

$$\Delta_r H = \Delta_r U + \Delta n(RT) \tag{1.1.9}$$

气体为理想气体，当反应进度 $\xi = 1$ mol 时，

$$\Delta_r H_m = \Delta_r U_m + \sum_B \nu_B RT \tag{1.1.10}$$

$\sum_B \nu_B$ 指产物中气体物质的计量系数之和减去反应物中气体物质的计量系数之和。

热效应的种类有生成焓、燃烧焓、溶解热和稀释热。规定在反应温度和 101.325 kPa 下(若是气体,每种气体的分压为 101.325 kPa)由稳定态单质生成 1 mol 化合物的热效应叫做该化合物的标准摩尔生成焓 $\Delta_f H_m^0(B)$。有机化合物在反应温度和 101.325 kPa 下完全燃烧时所放出的热量为该化合物的标准摩尔燃烧焓 $\Delta_c H_m^0(B)$。定量物质溶于定量溶剂中所产生的热效应称为该物质的溶解热。定量溶剂加到定量溶液中,使之冲稀所产生的热效应称为稀释热。利用标准生成焓和标准燃烧焓可以计算化学反应的热效应:

$$\Delta_r H_m^0(\Phi) = \sum_B \nu_B \Delta_f H_m^0(B) \tag{1.1.11}$$

$$\Delta_r H_m^0(\Phi) = -\sum_B \nu_B \Delta_c H_m^0(B) \tag{1.1.12}$$

化学反应热效应与温度的关系可由**基尔霍夫**公式给出

$$\Delta_r H_m^0(T_2) = \Delta_r H_m^0(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} \sum \nu_B C_{p,m}(B) dT \tag{1.1.13}$$

在应用式(1.1.13)时,T_1 和 T_2 之间不能有相变化。

式(1.1.13)可由热容的定义直接导出

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p = C_p \tag{1.1.14}$$

$$\left(\frac{\partial \Delta_r H}{\partial p}\right)_p = \Delta_r C_p \tag{1.1.15}$$

将式(1.1.15)积分,即得式(1.1.13)。

由式(1.1.15)可知,若 $\Delta_r C_p = 0$,则 $\Delta_r H_m^0$ 与温度无关;若 $\Delta_r C_p > 0$,则 $\Delta_r H_m^0$ 随温度升高而增加;若 $\Delta_r C_p < 0$,则 $\Delta_r H_m^0$ 随温度升高而减少。

基尔霍夫公式的重要意义,不仅在于利用它可以由一个温度下的热效应计算任意温度下的热效应,还在于它奠定了化学平衡常数、化学反应的自由能变与温度关系的理论基础。

4. 热力学第二定律

热力学第二定律的 Kelvin 说法为:不可能从单一热源取出热,使之完全变为功而不发生其他变化。这一说法揭示了热功交换的不可逆性。经验表明:功可以无条件地全部转变为热,而热不可能无条件、无代价地全部转变为功。Kelvin 说法的另一种表述形式为:第二类永动机是不可能造成的。所谓第二类永动机,是指从单一热源吸热使之全部转变为功而不留下其他影响的机器。第二类永动机不违反能量守恒,但造不成。热力学第二定律的 Clausius 说法为:不可能把热从低温物体传向高温物体而不引起其他变化。这一说法揭示了热传导的不可逆性。热力学第二定律给定了过程的方向性。

人们在研究热功转换规律的基础上,抓住了事物的共性,提出了具有普遍意义的熵函数。根据熵函数以及由此导出的其他热力学函数,解决了化学反应的方向和限度问题。

5. 熵函数和熵增加原理

熵是体系的状态函数,用 S 表示,容量性质,量纲为 $J \cdot K^{-1}$。熵是一个宏观物理量,其统计意义为体系的混乱度的量度,混乱度越大,熵值越高。它与微观物理量——热力学概率 Ω 的关系可用玻兹曼熵公式表示:

$$S = k\ln\Omega \tag{1.1.16}$$

式(1.1.16)是联系宏观性质和微观性质的桥梁,奠定了统计力学的热力学基础。

Clausius 不等式

$$\Delta S - \sum_{A}^{B} \frac{\delta Q}{T} \geqslant 0 \tag{1.1.17}$$

可以判别过程的可逆性。等号表示可逆,不等号表示不可逆。体系若经历一个微小的变化,其熵变为可逆过程中的热温熵

$$\mathrm{d}S = \frac{\delta Q_R}{T} \tag{1.1.18}$$

式(1.1.18)是熵变的定义式,是计算熵变 ΔS 的依据。

在绝热条件下,若体系发生一个可逆变化,则 $\Delta S = 0$;若体系发生一个不可逆变化,则 $\Delta S > 0$,所以在绝热体系中熵值永不减少。可以概括为:绝热可逆熵不变,绝热不可逆熵增加。

在隔离体系中,若发生一个不可逆变化(在这样的条件下不可逆变化必定是个自发变化),体系的熵一定增加。若一个隔离体系已达平衡态,再发生任何过程都是可逆的。所以在隔离体系中,熵值永不减少,这就是**熵增原理**。

6. 熵判据

用熵作判据必须构成孤立体系

$$\Delta S_{隔离} = \Delta S_{体系} + \Delta S_{环境} \geqslant 0 \tag{1.1.19}$$

式(1.1.19)中,大于号表示过程自发,等号表示可逆或已达平衡,熵作判据适用于任意的热力学体系。

熵判据虽然原则上解决了变化的方向和限度问题,但是实际应用很不方便。原因是:①对有些热力学过程,求熵变比较困难;②对有些过程,求热温熵不太方便;③既要计算体系的熵变 ΔS,又要计算环境的熵变 $\sum \frac{Q}{T_{环}}$。鉴于大多数化学反应是在等温等容或等温等压条件下进行的,因此,为了应用的方便,定义了亥姆霍兹自由能 F 和吉布斯自由能 G,根据体系自身的性质判断过程的方向和限度。

7. 亥姆霍兹自由能和吉布斯自由能

亥姆霍兹自由能 F 定义为

$$F = U - TS \tag{1.1.20}$$

F 是状态函数的组合,本身是状态函数,容量性质,没有明确的物理意义,绝对值无法确定,量纲为 J。由热力学第一定律、第二定律联合公式,加上等温条件可得

$$-\Delta F_T \geqslant W, \qquad W = W_e + W_f \tag{1.1.21}$$

等号表示可逆,不等号表示不可逆。在一个封闭体系等温过程中,体系亥姆霍兹自由能的降低值,是它能够做功本领的量度。所以亥姆霍兹自由能又叫功函。这是功函变量的第

一层物理意义。

若体系在等温等容条件下，$W_e=0$，则有

$$-\Delta F_{T,V} \geqslant W_f \tag{1.1.22}$$

等号表示可逆，不等号表示不可逆。在等温等容过程中，一个封闭体系功函的降低值，大于或等于它能做的最大非体积功。这是功函变量的第二层物理意义。

若体系在等温、等容且不做非膨胀功的条件下，$W_e=0$，$W_f=0$，则有

$$-\Delta F_{T,V,W_f=0} \geqslant 0$$

或

$$\Delta F_{T,V,W_f=0} \leqslant 0 \tag{1.1.23}$$

等号表示可逆，不等号表示自发。这就是功函判据。功函改变量可作为等温、等容且不做非膨胀功条件下过程方向和限度的判据。这可作为功函变量第三层物理意义来理解。

吉布斯自由能 G 的定义为

$$G=H-TS \tag{1.1.24}$$

G 是状态函数的组合，本身也是状态函数、容量性质，没有明确的物理意义，绝对值无法确定，量纲为 J。由热力学第一定律、第二定律联合公式，加上等温等压条件可得

$$-\Delta G_{T,p} \geqslant W_f \tag{1.1.25}$$

等号表示可逆，不等号表示不可逆。在等温等压条件下，一个封闭体系所能做的最大非膨胀功，小于或等于其吉布斯自由能的减少。这就是自由能改变量的第一层物理意义。

在等温、等压且不做其他功的条件下，$W_f=0$，则有

$$\Delta G_{T,p,W_f=0} \leqslant 0 \tag{1.1.26}$$

等号表示可逆，不等号表示自发。这就是自由能判据。在等温等压不做非体积功的条件下，体系任其自然，不去管它，自发进行的方向是体系自由能降低的方向。这也可作为自由能变量的第二层物理意义来理解。

在上述特定条件下，功函和自由能变量已经具有明确的物理意义，与实验上可以测量的功联系起来了。

要特别注意的是：$\Delta G_{T,p} \leqslant 0$ 作为自发过程的标志，即在等温等压条件下，自由能作判据，只要求体系不接受其他功，并不要求必备 $W_f=0$ 的条件，意即体系可以对外做功。如在电化学反应中，等温等压下，自发进行过程所做的电功，$W_f=zFE>0$，此时，$\Delta G_{T,p} \leqslant W_f$，等号表示可逆，小于号表示不可逆。$\Delta G=-W_f=-zFE$，这是联系热力学和电化学的桥梁公式，奠定了电化学的热力学基础。在表面化学中，在等温等压条件下，体系自发进行的方向是体系自由能降低的方向，$\Delta G_{T,p} \leqslant \gamma A$，$\gamma A$ 是表面功，奠定了表面化学的热力学基础。

8. 热力学判据及其实质

特性函数在特征变量不变的情况下都可以作判据。

$$(\mathrm{d}S)_{U,V} \geqslant 0 \tag{1.1.27}$$

$$\mathrm{d}U_{S,V,W_f=0} \leqslant 0 \tag{1.1.28}$$

$$\mathrm{d}H_{S,p,W_f=0} \leqslant 0 \tag{1.1.29}$$

$$\mathrm{d}F_{T,V,W_f=0} \leqslant 0 \tag{1.1.30}$$

$$\mathrm{d}G_{T,p,W_f=0} \leqslant 0 \tag{1.1.31}$$

上述判据可以概括为，自发进行的方向，是熵增加或能量降低的方向。

在特定条件下，ΔU、ΔH、ΔF、ΔG 都代表能量的变化，都可以与热和功联系起来，见表1.1.1。

表 1.1.1　功和热在特定条件下与状态函数的关系

关系式	条件	关系式	条件
$Q = \Delta U$	等容，$W_f = 0$	$W = -\Delta U$	绝热
$Q = \Delta H$	等压，$W_f = 0$	$W = -\Delta F$	等温，可逆
$Q = \Delta H + W_f$	等压	$W_f = -\Delta F$	等温等容，可逆
$Q = T\Delta S$	等温，可逆	$W_f = -\Delta G$	等温等压，可逆

能量最低原理是自然界最基本的原理，所以热力学判据实质上是能量最低原理在热力学中具体的表现形式。

然而，热力学判据不仅仅表现为能量最低原理，还表现为熵增加。开尔文首先得出，当一个不可逆过程发生后，熵增加了，能量并没有减少。熵增只是意味着"能量的退化"，即能量的可用性减少了，做功的本领降低了。

在具体应用上述判据时，必须注意它们的适用条件。其中 Gibbs 函数比其他判据具有更大的实用价值。还要注意，热力学中所说的自发过程的方向，只是"有可能发生"，至于实际上是否发生或以多大速率进行则不是热力学研究范畴。常用判据见表 1.1.2。

表 1.1.2　常用和比较常用判据

对封闭体系任意过程 $\Delta S \geqslant \sum \frac{\delta Q}{T}$（> 不可逆，= 可逆）

条件：孤立体系	条件：等温、等容，$W_f = 0$	条件：等温、等压，$W_f = 0$
$\Delta S \geqslant 0$	$\Delta F \leqslant 0$	$\Delta G \leqslant 0$
> 自发	< 自发	< 自发
= 可逆	= 可逆	= 可逆

热力学第一定律阐述的是热化学中的能量守恒与转化，比较容易理解。热力学第二定律是物理及化学过程中变化方向和限度的判据，则比较抽象。其中具有普遍意义的是熵判据，最有用的是等温等压条件下化学反应方向和限度的自由能判据，其本质上则体现了熵增和能量最低原理。因此，我们不妨从能量守恒与转化及熵增与能量最低原理来理解热力学原理，把抽象的数学公式与最普遍的自然现象联系起来。对化学反应来说，自发进行的方向，虽不那么直观，但在本质上与水自发地从高处往低处流没有区别。

9. 热力学第三定律

20 世纪初，在大量的低温实验中建立了热力学第三定律，有三种说法：①能斯特

(H. W. Nernst)热定理(1900 年):在温度趋于热力学温度绝对零度时的等温过程中体系的熵值不变,即 $\lim(\Delta S)_T=0$;②普朗克(M. Plank)假定(1912 ~ 1920 年):在 0 K 时任何完整晶体的熵值等于零;③不能用有限的步骤把一个物体的温度降到 0 K。

根据热力学第三定律,任何物质在指定温度下的规定熵值 S_T 可以用量热法求得:

$$S_T=\int_0^{T_{fus}}C_{p(s)}\mathrm{d}\ln T+\frac{\Delta_{fus}H}{T_{fus}}+\int_{T_{fus}}^{T_b}C_{p(l)}\mathrm{d}\ln T+\frac{\Delta_{vap}H}{T_b}+\int_{T_b}^{T}C_{p(g)}\mathrm{d}\ln T \quad (1.1.32)$$

T 的下标 fus 代表熔化,b 代表沸腾。

在计算 $\int_0^{T_{fus}}C_{p(s)}\mathrm{d}\ln T$ 时拆成两项

$$\int_0^{T_{fus}}=\Delta S\ (0\rightarrow T')\ +\int_{T'}^{T_{fus}}C_{p(s)}\mathrm{d}\ln T \quad (1.1.33)$$

T' 是在低温范围的某一温度(0 ~ 16 K),在这个温度以下 $C_{p,m}$ 的数据难以测定,须借助于德拜公式来计算 0 ~16 K 区间的熵值。

$$C_{V,m}=C_{p,m}=464.5\frac{T^3}{\theta^3}\times 4.184\ (\mathrm{J\cdot mol^{-1}}) \quad (1.1.34)$$

式中,θ 是物质的特性常数。

有了物质的规定熵值,就解决了化学反应的熵变 ΔS 的计算问题。对任意化学反应

$$0=\sum_B \nu_B B$$

若化学反应在标准压力 p° 和温度为 298 K 时进行,则

$$\Delta_r S_m^0(\Phi)=\sum_B \nu_B S_m^0(B,\Phi) \quad (1.1.35)$$

在 p° 下,任意温度时化学反应的熵变

$$\Delta_r S_m^0(T)=\Delta_r S_m^0(\Phi)+\int_{\Phi}^{T}\frac{\sum_B \nu_B C_{p,m}(B)\mathrm{d}T}{T} \quad (1.1.36)$$

应该注意的是,根据热力学第三定律计算的熵叫规定熵,并非绝对熵。所谓规定熵是指规定 0 K 时熵值为零,p° 下为标准熵。由于是通过量热法获得,所以又叫量热熵。以此来区别由统计热力学得到的熵值。

10. 热力学基本公式及重要的偏微分式

对于封闭体系、平衡态:

基本函数:U,S

定义函数:

$$H=U+pV \quad (1.1.37)$$

$$G=H-TS \quad (1.1.38)$$

$$F=U-TS \quad (1.1.39)$$

导出函数:

$$G=F+pV \quad (1.1.40)$$

封闭体系、平衡态,只有体积功时,热力学第一定律和第二定律联合公式

$$\mathrm{d}U=T\mathrm{d}S-p\mathrm{d}V \quad (1.1.41)$$

结合定义式,得到热力学其余三个基本公式:

$$\mathrm{d}H=T\mathrm{d}S+V\mathrm{d}p \quad (1.1.42)$$

$$dF = -SdT - pdV \tag{1.1.43}$$

$$dG = -SdT + Vdp \tag{1.1.44}$$

它们适用于内部平衡的,或者说组成不变的只有体积功的封闭体系。

从四个基本公式还可以导出很多有用的、重要的关系式。其中最常用的偏微分式有四个、

等温条件下,Gibbs 自由能与压力的关系,及等压条件下,Gibbs 自由能与温度的关系:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -S; \qquad \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right) = V \tag{1.1.45}$$

等温条件下,熵与压力的关系,及熵与体积的关系:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p; \qquad \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \tag{1.1.46}$$

由熵变的定义式还可以得到分别在等压、等容条件下熵与温度的关系:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p = \frac{C_p}{T}; \qquad \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = \frac{C_V}{T} \tag{1.1.47}$$

热力学状态方程式

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = V - T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \tag{1.1.48}$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p \tag{1.1.49}$$

热容定义式

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p = C_p; \qquad \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = C_V \tag{1.1.50}$$

焦耳系数和焦汤系数定义式

$$\mu_J = \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_U; \qquad \mu_{J-T} = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H \tag{1.1.51}$$

循环关系式和恒等关系式

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T = -1; \qquad \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z = \left(\frac{\partial x}{\partial t}\right)_z\left(\frac{\partial t}{\partial y}\right)_z \tag{1.1.52}$$

全微分的充分必要条件式

若 $dz = Mdx + Ndy$,则 $$\left(\frac{\partial M}{\partial y}\right)_x = \left(\frac{\partial N}{\partial x}\right)_y \tag{1.1.53}$$

利用上述偏微分式,可以把实验上不易测得的量换成实验上易测得的量,因而在公式推导和证明中具有重要的应用。

11. 吉布斯-亥姆霍兹公式及其普遍化

由 $$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -S$$

得 $$\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_p = -\Delta S$$

在温度 T 时,将 $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ 或 $-\Delta S = \dfrac{\Delta G - \Delta H}{T}$ 代入上式得

$$\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_p = \frac{\Delta G - \Delta H}{T} \tag{1.1.54}$$

将上式写成易于积分的形式：

$$\left[\frac{\partial\left(\frac{\Delta G}{T}\right)}{\partial T}\right]_p = -\frac{\Delta H}{T^2} \tag{1.1.55}$$

式(1.1.54)、(1.1.55)都是 Gibbs - Helmholtz 公式，简称 G - H 等压式。

假定 ΔH 不随温度而变，或 $\Delta C_p = 0$，积分上式得

$$\frac{\Delta G_2}{T_2} - \frac{\Delta G_1}{T_1} = \Delta H\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right) \tag{1.1.56}$$

式(1.1.56)有三种用法：

①由 ΔH，一个温度(T_1)的自由能变 ΔG_1，可求任一温度(T_2)的自由能变 ΔG_2；

②由两个温度(T_1、T_2)的自由能变 ΔG_1、ΔG_2，可求反应焓变 ΔH；

③反求温度 T_1或 T_2。

(1)G - H 等压式在化学平衡中的应用

将 G - H 等压式应用于化学反应，即将 $\Delta_r G_m^0 = -RT\ln K^0$ 代入式(1.1.55)，得化学反应等压式

$$\frac{\mathrm{d}\ln K^0}{\mathrm{d}T} = \frac{\Delta_r H_m^0}{RT^2} \quad \text{（温度对平衡移动的影响）} \tag{1.1.57}$$

若 $\Delta_r H_m^0$ 与温度无关，或 $\Delta_r C_p = 0$，积分上式得

$$\ln\frac{K_2^0(T_2)}{K_1^0(T_1)} = \frac{\Delta_r H_m^0}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right) \tag{1.1.58}$$

式(1.1.58)同样有三种用法：

①由 $\Delta_r H_m^0$、一个温度(T_1)的平衡常数 K_1^0，求任一温度(T_2)下的平衡常数 K_2^0；

②由两个温度(T_1、T_2)的平衡常数 K_1^0、K_2^0，求反应的标准焓变 $\Delta_r H_m^0$；

③反求温度 T_1或 T_2。

(2)G - H 等压式在电化学平衡中的应用

将 G - H 等压式应用于电化学反应，即将$(\Delta_r G_m)_{T,p} = -zFE$ 代入式(1.1.55)，得可逆电池电动势与温度的关系

$$zF\frac{\mathrm{d}(\frac{E}{T})}{\mathrm{d}T} = \frac{\Delta_r H_m}{T^2} \tag{1.1.59}$$

积分，得

$$zF(\frac{E_2}{T_2} - \frac{E_1}{T_1}) = \Delta_r H_m(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}) \tag{1.1.60}$$

式(1.1.60)有三种用法：

①由 $\Delta_r H_m$，一个温度下(T_1)下的电动势 E_1，求任一温度 T_2 下的电动势 E_2；

②由两个温度(T_1、T_2)下的电动势 E_1、E_2，求反应的 $\Delta_r H_m$；

③反求温度 T_1 或 T_2。

上述这些公式都有重要应用。式(1.1.56)、(1.1.57)奠定了化学平衡的热力学基础;式$(\Delta_r G_m)_{T,p} = -zFE$ 和式(1.1.59)奠定了电化学平衡的热力学基础,我们把它们叫做吉布斯-亥姆霍兹等压方程的普遍化。

类似的公式还有:

单组分两相平衡的 Clausius - Clapeyron 方程,与化学反应等压式本质上完全相同。

微分式
$$\frac{\mathrm{d}\ln p}{\mathrm{d}T} = \frac{\Delta_{vap}H_m}{RT^2} \tag{1.1.61}$$

积分式
$$\ln\frac{p_2}{p_1} = \frac{\Delta_{vap}H_m}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right) \tag{1.1.62}$$

化学反应速率常数与温度的关系——Arrhenius 公式,与 G-H 公式则没有内在联系。

微分式
$$\frac{\mathrm{d}\ln k}{\mathrm{d}T} = \frac{E_a}{RT^2} \tag{1.1.63}$$

积分式
$$\ln\frac{k_2}{k_1} = \frac{E_a}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right) \tag{1.1.64}$$

应该指出的是,上面积分式都假定 $\Delta_r H_m$ 或 E_a 不随温度而变,积分比较简单。式(1.1.57)中,若 $\Delta_r H_m^0$ 随温度而变,即 $\Delta_r C_p \neq 0$,则必须知道 $\Delta_r H_m^0 = f(T)$ 的具体关系式才能积分,就要用到基尔霍夫公式。

C_p与温度的关系一般写为

$$C_p = a + bT + cT^2 \tag{1.1.65}$$

$$\Delta a = \sum_B \nu_B a(B) \tag{1.1.66}$$

$$\Delta b = \sum_B \nu_B b(B) \tag{1.1.67}$$

$$\Delta c = \sum_B \nu_B c(B) \tag{1.1.68}$$

积分式(1.1.15),得

$$\Delta_r H_m^0(T) = \int \Delta C_p \mathrm{d}T + \Delta H_0 \tag{1.1.69}$$

式中,ΔH_0为积分常数,即

$$\Delta_r H_m^0(T) = \Delta H_0 + \Delta aT + \frac{1}{2}\Delta bT^2 + \frac{1}{3}\Delta cT^3 \tag{1.1.70}$$

代入式(1-57),得

$$\frac{\mathrm{d}\ln K^0}{\mathrm{d}T} = \frac{\Delta_r H_m^0}{RT^2} = \frac{\Delta H_0}{RT^2} + \frac{\Delta a}{RT} + \frac{\Delta b}{2R} + \frac{\Delta c}{3R}T \tag{1.1.71}$$

积分得

$$\ln K^0 = \left(-\frac{\Delta H_0}{R}\right)\frac{1}{T} + \frac{\Delta a}{R}\ln T + \frac{\Delta b}{2R}T + \frac{\Delta c}{6R}T^2 + I \tag{1.1.72}$$

式中,I 是另一个积分常数。把 $\Delta_r G_m^0 = -RT\ln K^0$ 代入上式,可得 $\Delta_r G_m^0$ 与温度的关系式

$$\Delta_r G_m^0 = \Delta H_0 - \Delta aT\ln T - \frac{1}{2}\Delta bT^2 - \frac{1}{6}\ \Delta cT^2 - ITR \tag{1.1.73}$$

应用上式时，先利用某一温度下的反应热定出积分常数 ΔH_0，再利用某一温度下的 $\Delta_r G_m^\ominus$ 定出积分常数 I。

从上面的应用可以看出基尔霍夫公式和 Gibbs - Helmholtz 公式在物理化学中的重要地位。

12. 例题与点评

要学好物理化学，必须注意把握以下几个环节：①掌握整个物理化学的框架，每一部分的框架，每一章的框架。框架是联系众多具体内容的逻辑结构。框架是纲，内容是目，纲举目张；②正确理解概念和定义、条件和结论，以不变应万变；③在理解的基础上记忆基本公式，掌握公式的使用条件和记住公式本身同等重要；④掌握和运用物理化学处理具体问题的基本方法。确定始终态，设计过程；⑤解答习题，培养能力。注重质量，举一反三。下面给出一些最典型例题，并给以点评。

(1)熵变的计算

熵的概念在热力学中占有特殊重要的地位，熵变的计算必须掌握。

例1. 有一绝缘体，中间隔板为导热壁，右边容积为左边容积的2倍，已知气体的 $C_{V,m}=28.03\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}}$，试求：(a)不抽掉隔板平衡后的 ΔS；(b)抽去隔板达到平衡后的 ΔS。

1 mol O_2	2 mol N_2　　2 V
283 K	298 K

解：(a)不抽掉隔板最后达热平衡，平衡后的稳度为 T，设左边为室1，右边为室2；

$$n_{O_2}C_{V,m}(T-T_1)=n_{N_2}C_{V,m}(T_2-T)$$

$$1\ \mathrm{mol}(T-283\ \mathrm{K})=2\ \mathrm{mol}(298\ \mathrm{K}-T);\qquad T=293\ \mathrm{K}$$

$$\begin{aligned}\Delta S_1&=n_{O_2}C_{V,m}\ln\frac{T}{T_1}+n_{N_2}C_{V,m}\ln\frac{T}{T_2}\\&=1\ \mathrm{mol}(28.03\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}})\ln\frac{293\ \mathrm{K}}{283\ \mathrm{K}}+2\ \mathrm{mol}\times(28.03\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}})\ln\frac{293\ \mathrm{K}}{298\ \mathrm{K}}\\&=0.024\ 8\ \mathrm{J\cdot K^{-1}}\end{aligned}$$

点评：ΔS_1 是等容过程的熵变。

等容过程的熵变　　$\Delta S=nC_{V,m}\ln\dfrac{T_2}{T_1}$

等压过程的熵变　　$\Delta S=nC_{p,m}\ln\dfrac{T_2}{T_1}$

熵是容量性质，整体等于各部分的加和。

(b)抽去隔板后的熵变有二部分组成，一部分为上述熵变化 ΔS_1，另一部分为等温混合熵变。

$$\Delta S_1=0.024\ 8\ \mathrm{J\cdot K^{-1}}$$

$$\Delta S_2=n_{O_2}R\ln\frac{3V}{V}+n_{N_2}R\ln\frac{3V}{2V}$$

$$= (1\ \text{mol})(8.314\ \text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1})\ln 3 + (2\ \text{mol})\times(8.314\ \text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1})\ln\frac{3}{2}$$

$$= 15.88\ \text{J}\cdot\text{K}^{-1}$$

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 = 0.024\ 8\ \text{J}\cdot\text{K}^{-1} + 15.88\ \text{J}\cdot\text{K}^{-1} = 15.90\ \text{J}\cdot\text{K}^{-1}$$

点评：ΔS_2 是理想气体等温、"等压"过程的混合熵。这里所谓等压是指混合前，隔板两边压力相等，且等于混合后的压力。只有在这种情况下，才能运用公式

$$\Delta_{\text{mix}} S = -R\sum_B n_B \ln x_B > 0$$

$$\Delta_{\text{mix}} G = \Delta_{\text{mix}} H - T\Delta_{\text{mix}} S = 0 + RT\sum_B n_B \ln x_B = RT\sum_B n_B \ln x_B < 0$$

上式也适用于理想溶液体系，理想溶液具有理想的混合熵与混合自由能。

状态函数改变量的计算（理想气体、实际气体、相变化、化学变化）

（2）理想气体

例 2.1 mol 单原子理想气体始态为 273 K、p^0，分别经历下列可逆变化：（a）恒温下压力加倍。（b）恒压下体积加倍。（c）恒容下压力加倍。（d）绝热可逆膨胀至压力减少 1 半。（e）绝热不可逆反抗恒外压 $0.5\times p^0$ 膨胀至平衡。试计算上述各过程的 Q、W、ΔU、ΔH、ΔS、ΔG、ΔF。（已知 273 K、P^0 下该气体的摩尔熵为 $100\ \text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$）

解：（a）恒温下压力加倍：

$$\Delta U = \Delta H = 0$$

$$W = Q = nRT\ln\frac{p_1}{p_2} = (1\ \text{mol})(8.314\ \text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1})(273\ \text{K})\ln\frac{1}{2} = -1\ 573\ \text{J}$$

$$\Delta S = nR\ln\frac{p_1}{p_2} = (1\ \text{mol})(8.314\ \text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1})\ln\frac{1}{2} = -5.763\ \text{J}\cdot\text{K}^{-1}$$

$$\Delta F = -W = 1\ 573\ \text{J}\quad \Delta G = \Delta F = 1\ 573\ \text{J}$$

或

$$\Delta G = nRT\ln\frac{p_2}{p_1} = 1\ 573\ \text{J}$$

（b）恒压下体积加倍：

$$p = \frac{nRT}{V}，当\ V_2 \to 2V_1\ 时，T_2 \to 2T_1$$

$$\Delta U = nC_{v,m}(T_2 - T_1) = (1\ \text{mol})\left(\frac{3}{2}\times 8.314\ \text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}\right)(273\ \text{K}) = 3\ 405\ \text{J}$$

$$W = p\Delta V = p_1(2V_1 - V_1) = p_1V_1 = nRT = (1\ \text{mol})(8.314\ \text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1})(273\ \text{K})$$
$$= 2\ 270\ \text{J}$$

$$Q = \Delta U + W = 5\ 675\ \text{J}$$

$$\Delta H = C_p(T_2 - T_1) = (1\ \text{mol})\left(\frac{5}{2}\times 8.314\ \text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}\right)(273\ \text{K}) = 5\ 674\ \text{J}$$

或

$$\Delta H = Q_p = 5\ 674\ \text{J}$$

$$\Delta S = C_p\ln\frac{T_2}{T_1} = (1\ \text{mol})\left(\frac{5}{2}\times 8.314\ \text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}\right)\ln 2 = 14.41\ \text{J}\cdot\text{K}^{-1}$$

$$S_2 = S_1 + \Delta S = (1\ \text{mol})(100\ \text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}) + 14.41\ \text{J}\cdot\text{K}^{-1} = 114.4\ \text{J}\cdot\text{K}^{-1}$$

$$\begin{aligned}\Delta G &= \Delta H - \Delta(TS) = \Delta H - (T_2S_2 - T_1S_1)\\ &= 5\ 674\ \text{J} - [2(273\ \text{K})(114.4\ \text{J}\cdot\text{K}^{-1}) - (273\ \text{K})(100\ \text{J}\cdot\text{K}^{-1})]\\ &= -2.949\times10^4\ \text{J}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\Delta F &= \Delta U - \Delta(TS) = \Delta U - (T_2S_2 - T_1S_1)\\ &= 3\ 405\ \text{J} - [2(273\ \text{K})(114.4\ \text{J}\cdot\text{K}^{-1}) - (273\ \text{K})(100\ \text{J}\cdot\text{K}^{-1})]\\ &= -3.176\times10^4\ \text{J}\end{aligned}$$

(c)恒容下压力加倍：

$V=\frac{nRT}{p}$，当 $p_2\to2p_1$ 时，则 $T_2\to2T_1$

$$W = p\Delta V = 0$$

$$\Delta U = C_V(T_2 - T_1) = 2\ 270\ \text{J} \qquad Q_V = \Delta U = 2\ 270\ \text{J}$$

$$\Delta H = C_p(T_2 - T_1) = 5\ 674\ \text{J}$$

$$\Delta S = C_V\ln\frac{T_2}{T_1} = (1\ \text{mol})\left(\frac{3}{2}\times8\ 314\ \text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}\right)\ln2 = 8.644\ \text{J}\cdot\text{K}^{-1}$$

$$S_2 = S_1 + \Delta S = 108.6\ \text{J}\cdot\text{K}^{-1}$$

$$\begin{aligned}\Delta G &= \Delta H - \Delta(TS) = \Delta H - (T_2S_2 - T_1S_1)\\ &= 5\ 674\ \text{J} - [2(273\ \text{K})(108.6\ \text{J}\cdot\text{K}^{-1}) - (273\ \text{K})(100\ \text{J}\cdot\text{K}^{-1})]\\ &= -2.632\times10^4\ \text{J}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\Delta F &= \Delta U - \Delta(TS) = \Delta U - (T_2S_2 - T_1S_1)\\ &= 2\ 270\ \text{J} - [2(273\ \text{K})(108.6\ \text{J}\cdot\text{K}^{-1}) - (273\ \text{K})(100\ \text{J}\cdot\text{K}^{-1})]\\ &= -2.973\times10^4\ \text{J}\end{aligned}$$

(d)绝热可逆膨胀至压力减少一半：

$$Q = 0$$

$$p_1^{1-\gamma}T_1^\gamma = p_2^{1-\gamma}T_2^\gamma$$

$$\gamma = \frac{C_{p_1,\text{m}}}{C_{V_1,\text{m}}} = \frac{(5/2)R}{(3/2)R} = 1.667$$

$$\left(\frac{p_1}{p_2}\right)^{1-\gamma} = \left(\frac{T_2}{T_1}\right)^\gamma$$

$2^{1-1.667} = \left(\frac{T_2}{273\ \text{K}}\right)^{1.667}$，$T_2 = 207\ \text{K}$

$$\begin{aligned}\Delta U &= C_V(T_2 - T_1)\\ &= (1\ \text{mol})\frac{3}{2}(8.314\ \text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1})(207\ \text{K} - 273\ \text{K}) = -823.1\ \text{J}\end{aligned}$$

$$W = -\Delta U = 823.1\ \text{J}$$

$$\begin{aligned}\Delta H &= C_p(T_2 - T_1)\\ &= (1\ \text{mol})\frac{5}{2}(8.314\ \text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1})(207\ \text{K} - 273\ \text{K}) = -1\ 372\ \text{J}\end{aligned}$$

$$\Delta S = \frac{Q_R}{T} = 0$$

$$\Delta G = \Delta H - \Delta(TS) = \Delta H - S\Delta T$$
$$= -1\ 372\ \text{J} - (1\ \text{mol})(100\ \text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1})(207\ \text{K} - 273\ \text{K}) = 5\ 228\ \text{J}$$
$$\Delta F = \Delta U - \Delta(TS) = \Delta U - S\Delta T$$
$$= -823.1\ \text{J} - (1\ \text{mol})(100\ \text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1})(207\ \text{K} - 273\ \text{K}) = 5\ 777\ \text{J}$$

(e)绝热不可逆反抗恒外压 $0.5\ p^0$ 膨胀至平衡

绝热不可逆过程不可使用绝热可逆过程方程，给定恒压条件可利用下述方法求终态温度。

$$Q = 0$$
$$\Delta U = -W$$
$$nC_{V,m}(T_2 - T_1) = -p_{外}(V_2 - V_1)$$
$$n\frac{3}{2}R(T_2 - T_1) = -nR\left(T_2 - \frac{T_1}{p_1}p_2\right)$$
$$\frac{3}{2}(T_2 - 273\ \text{K}) = -T_2 + \frac{273\ \text{K}}{p^0}(0.5\ p^0)$$
$$T_2 = 218.4\ \text{K}$$

$$\Delta U = C_V(T_2 - T_1)$$
$$= (1\ \text{mol})\frac{3}{2}(8.314\ \text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1})(218.4\ \text{K} - 273\ \text{K}) = -680.9\ \text{J}$$
$$\Delta H = C_p(T_2 - T_1)$$
$$= (1\ \text{mol})\frac{5}{2}(8.314\ \text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1})(218.4\ \text{K} - 273\ \text{K}) = -1\ 135\ \text{J}$$

理想气体的绝热不可逆过程的熵变计算可使用从状态Ⅰ到状态Ⅱ的普遍熵公式：

$$\Delta S = nR\ln\frac{p_1}{p_2} + C_p\ln\frac{T_2}{T_1}$$
$$= (1\ \text{mol})(8.314\ \text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1})\ln\frac{1}{0.5} +$$
$$(1\ \text{mol})\frac{5}{2}(8.314\ \text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1})\ln\frac{218.4\ \text{K}}{273\ \text{K}}$$
$$= 1.125\ \text{J}\cdot\text{K}^{-1}$$
$$S_2 = S_1 + \Delta S = 101.1\ \text{J}\cdot\text{K}^{-1}$$
$$\Delta G = \Delta H - \Delta(TS) = \Delta H - (T_2S_2 - T_1S_1)$$
$$= -1\ 135\ \text{J} - [(218.4\ \text{K})(101.1\ \text{J}\cdot\text{K}^{-1}) - (273\ \text{K})\times(100\ \text{J}\cdot\text{K}^{-1})]$$
$$= 4\ 085\ \text{J}$$
$$\Delta F = \Delta U - \Delta(TS) = \Delta U - (T_2S_2 - T_1S_1)$$
$$= -680.9\ \text{J} - [(218.4\ \text{K})(101.1\ \text{J}\cdot\text{K}^{-1}) - (273\ \text{K})\times(100\ \text{J}\cdot\text{K}^{-1})]$$
$$= 4\ 539\ \text{J}$$

点评：本题包含了理想气体各种简单过程状态函数改变量的计算。可以看出，理想气体内能和焓只是温度的函数，即不管是否等容或等压过程，都有

$$\Delta U = C_V(T_2 - T_1)$$

$$\Delta H = C_p(T_2 - T_1)$$

关键是求终态温度。过程不同，终态温度的求法不同。理想气体、绝热、可逆三个条件都满足，才能用理想气体绝热可逆过程方程，其余一般运用状态方程求终态温度。绝热不可逆过程与反抗恒外压同时具备，利用功相等，求终态温度。

本题体现了很多重要概念：如绝热可逆熵不变，即 $\Delta S = 0$；理想气体等温过程，$\Delta U = \Delta H = 0, \Delta G = \Delta F = -W$。从状态Ⅰ到状态Ⅱ熵变计算的普遍熵公式

$$\Delta S = nR\ln\frac{p_1}{p_2} + C_p\ln\frac{T_2}{T_1}$$

或

$$\Delta S = nR\ln\frac{V_2}{V_1} + C_V\ln\frac{T_2}{T_1}$$

(3)实际气体各种状态函数改变量的计算

例 3. 某实际气体的状态方程为$(p + \frac{a}{V_m^2})V_m = RT$，式中 a 为常数，在压力不太大的情况下，将 1 mol 该气体从 p_1, V_1 经恒温可逆过程变化到 p_2, V_2，求该体系的 ΔU、ΔH、ΔS、ΔG、ΔF 以及该过程的 Q 和 W。

解：①令　$U = f(T,V)$

$$\mathrm{d}U = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \mathrm{d}T + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \mathrm{d}V \xlongequal{\mathrm{d}T=0} \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \mathrm{d}V$$

$$\xlongequal{\mathrm{d}U = T\mathrm{d}S - p\mathrm{d}V} \left[T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T - p\right]\mathrm{d}V$$

$$\xlongequal{\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V} \left[T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p\right]\mathrm{d}V$$

$$\Delta U = \int_{V_1}^{V_2}\left[T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p\right]\mathrm{d}V$$

$$\Delta U_m = \int_{V_{m1}}^{V_{m2}} \frac{a}{V_m^2}\mathrm{d}V = a\left[\frac{1}{V_m(1)} - \frac{1}{V_m(2)}\right)$$

②令　$H = f(T,V)$

$$\mathrm{d}U = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_V \mathrm{d}T + \left(\frac{\partial H}{\partial V}\right)_T \mathrm{d}V \xlongequal{\mathrm{d}T=0} \left(\frac{\partial H}{\partial V}\right)_T \mathrm{d}V$$

$$\xlongequal{\mathrm{d}H = T\mathrm{d}S + V\mathrm{d}p} \left[T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T + V\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T\right]\mathrm{d}V$$

$$\xlongequal{\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V} \left[T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V + V\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T\right]\mathrm{d}V$$

$$\Delta H = \int_{V_1}^{V_2}\left[T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V + V\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T\right]\mathrm{d}V$$

$$\Delta H_m = \int_{V_{m(1)}}^{V_{m(2)}} \frac{2a}{V_m^2}\mathrm{d}V_m = 2a\left(\frac{1}{V_m(1)} - \frac{1}{V_m(2)}\right)$$

③$S = f(T, V)$

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T dV \xlongequal{dT=0} \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T dV$$

$$= \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V dV \xlongequal{p=\frac{RT}{V_m}-\frac{a}{V_m^2}} \frac{R}{V_m} dV_m$$

$$\Delta S_m = \int_{V_{m(1)}}^{V_{m(2)}} \frac{R}{V_m} dV = R\ln\frac{V_m(2)}{V_m(1)}$$

④$\Delta F_m = \Delta U_m - T\Delta S_m$

$$= a\left[\frac{1}{V_m(1)} - \frac{1}{V_{m(2)}}\right] - RT\ln\frac{V_m(2)}{V_m(1)}$$

⑤$\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m$

$$= 2a\left[\frac{1}{V_m(1)} - \frac{1}{V_m(2)}\right] - RT\ln\frac{V_m(2)}{V_m(1)}$$

因为本过程是恒温可逆过程，所以 $W = \int p dV$。

⑥ $$W = \int_{V_{m(1)}}^{V_{m(2)}} p dV_m = \int_{V_{m(1)}}^{V_{m(2)}} \left(\frac{RT}{V_m} - \frac{a}{V_m^2}\right) dV_m$$

$$= RT\ln\frac{V_m(2)}{V_m(1)} + a\left[\frac{1}{V_m(2)} - \frac{1}{V_m(1)}\right]$$

或 $W = -(\Delta F)_T = RT\ln\frac{V_m(2)}{V_m(1)} + a\left[\frac{1}{V_m(2)} - \frac{1}{V_m(1)}\right]$

⑦$Q = \Delta U + W$

$$= a\left[\frac{1}{V_m(1)} - \frac{1}{V_m(2)}\right] + RT\ln\frac{V_m(2)}{V_m(1)} + a\left(\frac{1}{V_m(2)} - \frac{1}{V_m(1)}\right]$$

$$= RT\ln\frac{V_m(2)}{V_m(1)}$$

[对于可逆过程，$Q = T\Delta S = RT\ln\frac{V_m(2)}{V_m(1)}$]

点评：本题的运算方法具有一定的代表性，只要知道状态方程，不同体系当经历不同过程后的热力学状态函数改变量和过程中热和功的求算，均可使用本题的解题方法。

(4)相变过程

例4. 100 ℃，p^0的1 mol的水与100 ℃的热源接触，使它向真空器皿中蒸发，完全变为p^0的气体，求体系的熵变，环境的熵变，并用熵增加原理解释过程的不可逆性。已知水的汽化热为2 255 $J \cdot g^{-1}$。

解：(1)$H_2O(l, 373\ K, p^0) \longrightarrow H_2O\ (g, 373\ K, p^0)$（正常相变点，等温等压可逆过程）

(2)$H_2O(l, 373\ K, p^0) \longrightarrow H_2O\ (g, 373\ K, p^0)$（向真空蒸发，不可逆）

比较上述两过程，始终态相同，状态函数改变量只决定于始终态，所以过程的 $\Delta S_{体}$ 可由下式求得：

$$\Delta S_{体}=\frac{Q_R}{T}=\frac{\Delta_{vap}H_m}{T}=\frac{2\ 255\times 18}{373}=108.8\ (J\cdot K^{-1})$$

$$\Delta S_{环}=\frac{Q_{实}}{T}=\frac{-\Delta U}{T}=-\left[\frac{\Delta_{vap}H_m-\Delta(PV)}{T}\right]$$

$Q_{实}$为水向真空蒸发所吸收的热量，注意理想气体向真空膨胀吸热为0，而液体向真空蒸发，虽不做功，但要克服分子间引力，是需要能量的，吸收的能量全部用来增加内能，

$$\Delta S_{环}=-\frac{\Delta_{vap}H_m}{T}+\frac{\Delta(pV)}{T}=-\frac{\Delta_{vap}H_m}{T}+\frac{p(V_g-V_l)}{T}, V_l\text{ 相对 }V_g\text{可略}$$

$$=-\frac{\Delta_{vap}H_m}{T}+\frac{RT}{T}=-108.8+8.314=-100.5\ (J\cdot K^{-1})$$

$$\Delta S_{孤}=\Delta S_{环}+\Delta S_{体}=\frac{\Delta_{vap}H_m}{T}-\frac{\Delta U}{T}=R=8.314\ J\cdot K^{-1}>0$$

由熵增加原理可知在100 ℃、p^0下水向真空蒸发是自发的不可逆过程。

点评：相变分为可逆相变和不可逆相变。凡是正常相变点（外压为p^0）的相变，或者在该温度及对应的饱和蒸气压下的相变都属等温等压可逆相变。液体向真空膨胀则属不可逆相变。不可逆相变符合等温条件，但不符合等压条件，因为虽然始终态压力相等，但是不等于环境压力。等温和等压过程是满足下面条件的过程：

$$T_1=T_2=T_{环};\ T_{环}=常数$$

$$p_1=p_2=p_{外};\ p_{外}=常数$$

只要掌握不可逆相变状态函数改变量的计算，可逆相变就会迎刃而解。

（5）化学变化

例5. 判断在10 ℃、p^0下，白锡和灰锡哪一种晶形稳定，已知在25 ℃，p^0下：

	$\Delta_f H_m^0$(J·mol^{-1},298 K)	S_m^0(J·mol^{-1}·K^{-1},298 K)	$C_{p,m}$(J·mol^{-1}·K^{-1},298 K)
白锡	0	52.30	26.15
灰锡	−2 197	44.76	25.73

解：取1 mol锡作体系，设计过程如下：

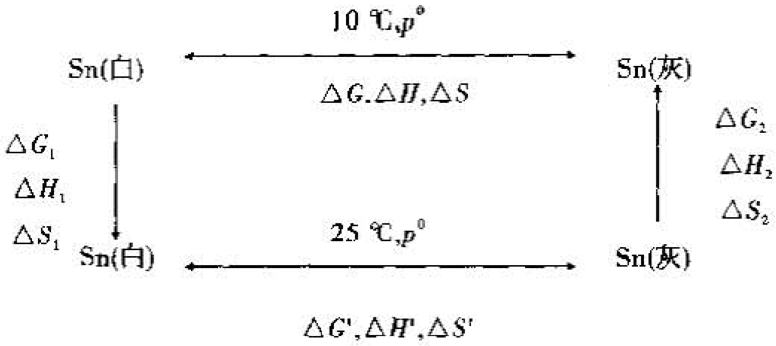
在25 ℃、p^0下

$$\Delta H'=1\times(-2\ 197-0)=-2\ 197(J)$$

$$\Delta S'=1\times(44.76-52.30)=-7.54(J\cdot K^{-1})$$

$$\Delta G'=\Delta H'-T\Delta S'=-2\ 197+298\times 7.54=46.9\ (J)$$

$\Delta G'>0$说明在25 ℃、p^0 下白锡稳定。



那么在 10 ℃ ,p^0 下哪一种晶形稳定呢?

[解法 1]

$$\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H' + \Delta H_2$$

其中
$$\Delta H_1 = \int_{283}^{298} C_{p,\mathrm{m}}[\mathrm{S_n}(白)]\mathrm{d}T = 26.15(298-283) = 392(\mathrm{J})$$

$$\Delta H_2 = \int_{298}^{283} C_{p,\mathrm{m}}[(\mathrm{S_n}(灰)]\mathrm{d}T = 25.73(283-298) = -386(\mathrm{J})$$

$$\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H' + \Delta H_2 = 392 + (-2\ 197) - 386 = 2\ 191(\mathrm{J})$$

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S' + \Delta S_2$$

$$\Delta S_1 = \int_{283}^{298} \frac{C_{p,\mathrm{m}}[\mathrm{Sn}(白)]}{T}\mathrm{d}T = 26.15 \times \ln\frac{298}{283} = 1.35\ (\mathrm{J \cdot K^{-1}})$$

$$\Delta S_2 = \int_{298}^{283} \frac{C_{p,\mathrm{m}}[\mathrm{Sn}(灰)]}{T}\mathrm{d}T = 26.15 \times \ln\frac{283}{298} = 1.33\ (\mathrm{J \cdot K^{-1}})$$

$$\Delta S = 1.35 - 7.54 - 1.33 = -7.52\ (\mathrm{J \cdot K^{-1}})$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S = -2\ 191 + 283 \times 7.52 = -63(\mathrm{J})$$

$(\Delta G)_{T,P} < 0$ 说明灰锡稳定。

[解法 2] 根据基尔霍夫定律,

$$\Delta H = \Delta H_0 + \int \Delta C_p \mathrm{d}T$$
$$= \Delta H_0 + (25.73 - 26.15)T$$
$$= \Delta H_0 - 0.42T$$

将 $\Delta H_{298}^0 = -2\ 197$ J 代入上式,可得 $\Delta H_0 = -2\ 072$ J

$$\Delta H = -2\ 072 - 0.42\ T$$

根据 Gibbs - Helmholtz 公式

$$\left[\frac{\partial\left(\frac{\Delta G}{T}\right)}{\partial T}\right]_p = -\frac{\Delta H}{T^2} = -\frac{-2\ 072 - 0.42T}{T^2} = \frac{2\ 072}{T^2} + \frac{0.42}{T}$$

$$\frac{\Delta G}{283} - \frac{\Delta G'}{298} = \int_{298}^{283}\left[\frac{2\ 072}{T^2} + \frac{0.42}{T}\right]\mathrm{d}T$$

$$= -2\ 072 \times \left(\frac{1}{283} - \frac{1}{298}\right) + 0.42 \times \ln\frac{283}{298} = -0.39(\mathrm{J})$$

$$\Delta G = \left(\frac{\Delta G'}{298} - 0.39\right) \times 283 = \left(\frac{49.9}{298} - 0.39\right) \times 283 = -63(\mathrm{J})$$

$(\Delta G)_{T,p} < 0$ 说明灰锡稳定。

点评：等温等压不做非体积功条件下，自发变化的方向是自由能降低的方向。由一个温度(298 K)下的自由能的改变量 ΔG_1 求另一个温度下的自由能的改变量 ΔG_2，可用 G－H等压方程[解法2]，也可利用已知条件设计过程[解法1]。

练习题

一、选择题

1. 一个充满电的蓄电池以 1.7 V 的输出电压放电，然后用 2.3 V 电压充电使其恢复原来状态，则在充、放电全过程中，若以电池为体系，功和热的符号为

(A) $W=0, Q=0$　　(B) $W>0, Q>0$

(C) $W<0, Q>0$　　(D) $W<0, Q<0$

2. 理想气体从相同始态分别经绝热可逆膨胀和绝热不可逆膨胀到达相同的压力，则其终态的温度、体积和体系的焓变必定是

(A) $T_{可逆} > T_{不可逆}$, $V_{可逆} > V_{不可逆}$, $\Delta H_{可逆} > \Delta H_{不可逆}$

(B) $T_{可逆} < T_{不可逆}$, $V_{可逆} < V_{不可逆}$, $\Delta H_{可逆} < \Delta H_{不可逆}$

(C) $T_{可逆} < T_{不可逆}$, $V_{可逆} > V_{不可逆}$, $\Delta H_{可逆} > \Delta H_{不可逆}$

(D) $T_{可逆} < T_{不可逆}$, $V_{可逆} < V_{不可逆}$, $\Delta H_{可逆} > \Delta H_{不可逆}$

3. 某气体的状态方程为 $pV_m = RT + \alpha p$ (α 为大于零的常数)，此气体经绝热真空膨胀后的温度将

(A) 不变　　(B) 上升

(C) 下降　　(D) 不确定

4. 关于热和功，下面的说法中不正确的是

(A) 功和热只出现于系统状态变化的过程中，没有过程就没有功

(B) 只有在封闭系统发生的过程中，功和热才有明确的意义

(C) 功和热是能量传递的两种形式

(D) 在封闭系统中发生的过程中，如果体系状态不变，则功和热对系统的影响必互相抵消

5. 与物质的生成热有关的下列表述中不正确的是

(A) 标准状态下单质的生成热都规定为零

(B) 化合物的生成热一定不为零

(C) 很多物质的生成热都不能用实验直接测量

(D) 通常所使用的物质的标准生成热数据实际上都是相对值

6. 关于节流膨胀，下列说法正确的是

(A) 节流膨胀是绝热可逆过程　　(B) 节流过程是绝热恒焓过程

(C) 节流膨胀中系统的焓值改变　　(D) 节流过程中多孔塞两边的压力不断变化

7. 关于基尔霍夫定律适用的条件，确切地说是

(A) 等容条件下的化学反应过程

(B) 等压条件下的化学反应过程

(C) 等压或等容、不做非体积功、没有物态变化的化学反应过程

(D) 纯物质在不同温度下的可逆相变过程和等压反应过程

8. 欲测定有机物的燃烧热 Q_p，一般使反应在氧弹中进行，实测得热效为 Q_V。公式 $Q_p = Q_V + \Delta nRT$ 中的 T 为

(A) 氧弹中的最高燃烧温度　　(B) 氧弹所浸泡的水的温度

(C) 外水套的水温度　　(D) 298.15 K

9. 下述说法何者正确？

(A) 水的生成热即是氧气的燃烧热　　(B) 水蒸气的生成热即是氧气的燃烧热

(C) 液态水的生成热即是氢气的燃烧热　　(D) 水蒸气的生成热即是氢气的燃烧热

10. 一恒压反应体系，若产物与反应物的 $\Delta C_p > 0$，则此反应

(A) 吸热　　(B) 放热

(C) 无热效应　　(D) 随着反应温度的升高吸收热量增加

11. 液相化学反应在 300 K、101 325 Pa 下于烧杯中进行，放热 60 kJ · mol^{-1}，若在相同条件下安排成可逆电池进行，吸热 6 kJ · mol^{-1}，此时体系的熵变为

(A) −20 J · mol^{-1}　　(B) 40 J · mol^{-1}

(C) −40 J · mol^{-1}　　(D) 20 J · mol^{-1}

12. 关于热力学第二定律下列哪种说法是错误的

(A) 热不能自动从低温流向高温

(B) 不可能从单一热源吸热做功而无其他变化

(C) 第二类永动机是造不成的

(D) 热不可能全部转化为功

13. 关于熵的说法不正确的是

(A) 绝热可逆过程熵不变　　(B) 绝热不可逆过程熵增加

(C) 自发过程是熵增加的过程　　(D) 熵与系统的微观状态数有关

14. 关于克劳修斯－克拉贝龙方程下列说法错误的是

(A) 该方程仅适用于液－气平衡

(B) 该方程既适用于液－气平衡又适用于固－气平衡

(C) 该方程假定气体的体积远大于液体或固体的体积

(D) 该方程假定与固相或液相平衡的气体为理想气体

15. 下述过程，体系的 ΔG 何者为零

(A) 理想气体的等温膨胀

(B) 孤立体系的任意过程

(C) 在 100 ℃、101 325 Pa 下 1 mol 水蒸发成水汽

(D) 绝热可逆过程

16. 关于亥姆霍兹函数 F，下面的说法中不正确的是

(A) F 的值与物质的量成正比　　(B) ΔF 在 T、V 不变的条件下就是能量

(C) F 是守恒的参量　　(D) F 的绝对值不能确定

17. 在标准压力下,50 ℃的液态水汽化为50 ℃的水蒸气,体系的熵变为

(A) $\Delta S_{体} > 0$　　(B) $\Delta S_{体} < 0$

(C) $\Delta S_{体} = 0$　　(D) 难以确定

18. 在101.325 kPa下,375 K的水变为同温下的水蒸气。对于该变化过程,下列各式中哪个正确

(A) $\Delta S_{体} + \Delta S_{环} > 0$　　(B) $\Delta S_{体} + \Delta S_{环} < 0$

(C) $\Delta S_{体} + \Delta S_{环} = 0$　　(D) $\Delta S_{体} + \Delta S_{环}$的值无法确定

19. 在标准压力 $p^{\ominus}$ 和258.15 K时,冰变为水,体系的熵变 $\Delta S_{体}$ 应为

(A) 大于零　　(B) 小于零

(C) 等于零　　(D) 无法确定

20. 对临界点性质的下列描述中,哪一个是错误的

(A) 液相摩尔体积与气相摩尔体积相等　　(B) 液相与气相的界面消失

(C) 汽化热为零　　(D) 固,液,气三相共存

21. 热力学第三定律可以表示为

(A) 在0 K时,任何晶体的熵等于零

(B) 在0 K时,任何完整晶体的规定熵等于零

(C) 在0 ℃时,任何晶体的熵等于零

(D) 在0 ℃时,任何完整晶体的熵等于零

二、填空题

(说明:1~7题填 >、=、<;8~10题填数值)

1. 理想气体节流膨胀:ΔU ____ 0;ΔH ____ 0; ΔS ____ 0;ΔF ____ 0;ΔG ____ 0。

2. A和B两种气体按下列方式混合:$A(T,V) + B(T,V) \to (A+B)(T,V)$

ΔU ____ 0; ΔH ____ 0;ΔS ____ 0;ΔF ____ 0;ΔG ____ 0。

3. 水在20 ℃时的饱和蒸气压为2 338 Pa,现有下列过程

$$\underset{20\ ℃,\ 2\ 338\ \text{Pa}}{1\ \text{mol}\ H_2O(l)} \xrightarrow{p_{外}=0,\ T_{环}=20\ ℃} \underset{20\ ℃,\ 2\ 338\ \text{Pa}}{1\ \text{mol}\ H_2O(g)}$$

ΔU ____ 0; ΔH ____ 0; ΔS ____ 0;ΔF ____ 0;ΔG ____ 0。

4. 水的正常冰点为0 ℃,现有下列过程

$$\underset{0\ ℃,\ 101\ 325\ \text{Pa}}{1\ \text{mol}\ H_2O(l)} \xrightarrow{p_{外}=101\ 325\ \text{Pa},\ T_{环}=0\ ℃} \underset{0\ ℃,\ 101\ 325\ \text{Pa}}{1\ \text{mol}\ H_2O(s)}$$

ΔU ____ 0;ΔH ____ 0;ΔS ____ 0;ΔF ____ 0;ΔG ____ 0。

5. 水的正常冰点为0 ℃,现有下列过程

$$\underset{-5\ ℃,\ 101\ 325\ \text{Pa}}{1\ \text{mol}\ H_2O(l)} \xrightarrow{p_{外}=101\ 325\ \text{Pa},\ T_{环}=-5\ ℃} \underset{-5\ ℃,\ 101\ 325\ \text{Pa}}{1\ \text{mol}\ H_2O(s)}$$

$\triangle U$ ____ 0；$\triangle H$ ____ 0；$\triangle S$ ____ $\triangle H/T$；$\triangle F$ ____ 0；$\triangle G$ ____ 0；$\triangle S$ ____ 0。

6. 1 mol 理想气体在 300 K 下，等温由 5 p^0变化到 1 p^0，此过程的 ΔU ____ 0，ΔH ____ 0，ΔS ____ 0，ΔF ____ 0，ΔG ____ 0。

7. 苯与氧在一刚性绝热容器中燃烧此过程的 Q ____ 0，W ____ 0，ΔU ____ 0，ΔH ____ 0，ΔS ____ 0。

8. 1 mol 理想气体由 T_1, p_1, V_1经绝热可逆膨胀至 T_2, p_2, V_2，则 Q = ____，W = ____，ΔU = ____，ΔH = ____。

9. 若 1 mol 某气体的状态方程为$(p + a/V^2)V = RT$，其中 a 是常数。1 mol 该气体从(p_1, V_1)经恒温可逆过程变至(p_2, V_2)时的

W = ________；Q = ________；ΔU = ________；ΔH = ________；ΔS = ________；ΔG = ________。

10. 计算下列各恒温过程的熵变（气体为理想气体）

（A）1 mol 体积为 V 的 N_2与 1 mol 体积为 V 的 Ar 混合成为体积为 $2V$ 的混合气体，ΔS = ____。

（B）1 mol 体积为 V 的 N_2与 1 mol 体积为 V 的 Ar 混合成为体积为 V 的混合气体，ΔS = ____。

（C）1 mol 体积为 V 的 N_2与 1 mol 体积为 V 的 N_2混合成为体积为 $2V$ 的 N_2，ΔS = ____。

（D）1 mol 体积为 V 的 N_2与 1 mol 体积为 V 的 N_2混合成为体积为 V 的 N_2，ΔS = ____。

三、计算题

1. 已知在 25 ℃、101.325 kPa 时反应

$$H_2(g) + \frac{1}{2}O_2(l) \longrightarrow H_2O(l)$$

的焓变 $\Delta_r H_m^0 = -285.8\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$，设计成电池使上述反应以可逆方式进行，该电池电动势是 1.22 V，计算反应体系的熵变和过程的总熵变。

2. 固体 CO_2的蒸气压（Pa）与温度间的经验式如下：

$$\lg(p_s/\text{Pa}) = -1\ 353/T(\text{K}) + 11.957$$

已知熔融热为 9 060 J · mol^{-1}，三相点温度为 −56 ℃，试求出液体 CO_2的蒸气压与温度的关系式。

3. 计算 1 mol 苯的过冷液体在 −5 ℃，p^0 时凝固过程的 ΔS 和 ΔG。

已知苯的熔点为 5.5 ℃，−5 ℃时固态苯和液态苯的饱和蒸气压分别为 0.022 5 p^0和 0.026 056 p^0，−5 ℃，p^0时苯的摩尔熔化热 $\Delta_{fus}H_m^0$(268 K)为 −9 860 J · mol^{-1}，液态苯和固态苯的摩尔体积分别为 $V_m(l)$，$V_m(s)$，且在 −5 ℃ 附近有：$V_m(l) \approx V_m(s) \approx 8.9\times10^{-5}\text{m}^3\cdot\text{mol}^{-1}$。

4. 1 mol 液体 A，在 p^0 及正常沸点 T_b 下，在真空容器中蒸发，最终变为与初态同温（T_b），同压（p^0）的 1 mol 蒸气 A。设蒸气为理想气体，与气体体积相比，液体的体积可忽略不计。已知液体 A 在 60 ℃时饱和蒸气压为 0.50 p^0，蒸发热为 35.00 kJ · mol^{-1}，并设蒸发热与温度无关。

(1)计算该液体的正常沸点 T_b(压力为 $p^\ominus$时的沸点)。

(2)计算过程的 ΔU、Q、ΔS、ΔG。

5. 已知 1 mol 氢气的物态方程为 $P(V-b)=RT$(b 为大于 0 的常数)。若该气体经一个绝热的自由膨胀过程由始态(T_1,V_1)到终态体积为 V_2。求

(1)终态的温度 T_2;

(2)过程的 ΔU、ΔH、ΔS ;

(3)计算说明该气体经节流膨胀后,温度如何变化?

1.2 宏观反应动力学

动力学是研究过程速率的科学,如研究化学反应(包括在电极上进行的反应)的速率和历程、研究扩散的影响等。任何反应总是通过分子间的瞬时接触交换能量和传递电子而完成的。研究分子间的能量交换、电子传递,追踪分子反应的细节及其规律,属于微观反应动力学范畴。对于速率不太大的反应,从总体上了解经历一段时间后反应的总结果和平均速率,这样得到的规律,属于宏观反应动力学。

宏观反应动力学主要研究浓度和温度对反应速率的影响,它建立在经验的基础之上。具体表现为速率方程和阿伦尼乌斯公式。其中速率常数 k、反应级数 n、活化能 E_a和指前因子 A 等,叫做宏观动力学参数。宏观动力学一方面可以与操作条件最优化结合起来,另一方面可以为探索反应机理提供根据。下面从三个方面介绍宏观反应动力学基础知识。

1.2.1 浓度对反应速率的影响

1. 具有简单级数反应的动力学特征

大部分化学反应都有级数,若速率方程 $r=kc_A^\alpha c_B^\beta$ 中的 α、β 等取值为 0,1,2,3 等,则速率方程表现为简单幂函数,称为具有简单级数的化学反应。只有符合这种形式的速率方程,才具有明显的动力学特征。

(1)微分特征

对于简单反应 $A \longrightarrow P$

在 t 时 A 的浓度为 c,该反应的速率方程为

$$r=-\frac{dc}{dt}=kc^n$$

取对数后得

$$\lg r=\lg\left(-\frac{dc}{dt}\right)=\lg k+n\lg c$$

先根据实验数据将浓度 c 对时间 t 作图,然后在不同的浓度 c_1、c_2…各点上,求曲线的斜率 r_1、r_2…。再以 $\lg r$ 对 $\lg c$ 作图,若所设速率方程是对的,则应得一直线,该直线的斜率即为反应级数,截距即为 $\lg k$。

若某反应的动力学方程为

$$r = kc_A^{\alpha}c_B^{\beta}c_C^{\gamma}$$

取对数后，得

$$\lg r = \lg k + \alpha \lg c_A + \beta \lg c_B + \gamma \lg c_C$$

或

$$\lg r = \lg k + \alpha\left(\lg c_A + \frac{\beta}{\alpha}\lg c_B + \frac{\gamma}{\alpha}\lg c_C\right)$$

可通过一组实验数据，解联立方程获得 α、β、γ 值。或者以 $\lg r$ 对 $\lg c_A$ 作图，如得一直线，则 β 和 γ 为零，从直线斜率求出 α 值。如果得不到一条直线，可以改变 β/α 和 γ/α 的比值，以 $\left(\lg c_A + \frac{\beta}{\alpha}\lg c_B + \frac{\gamma}{\alpha}\lg c_C\right)$ 对 $\lg r$ 作图。经多次变更和 β/α 和 γ/α 的比值（当然这个比值只是简单的整数或分数）直到得到直线为止，就可得 α、β、γ 值。

（2）积分特征

将速率方程的微分式进行积分，根据积分式，可以得到线性关系和半衰期规律，称为积分特征。

1）线性关系规律

零级反应，$c_A \sim t$ 具有线性关系；

一级反应，$\ln c_A \sim t$ 具有线性关系；

二级反应，若 $a = b$，$1/c_A \sim t$ 具有线性关系；若 $a \neq b$，$\ln(c_A/c_B) \sim t$ 具有线性关系；

三级反应，若 $a = 2b$，$\frac{1}{c_A^2} \sim t$ 具有线性关系。

2）半衰期规律

零级反应，$t_{1/2}$ 与 a 成正比；

一级反应，$t_{1/2}$ 与 a 无关；

二级反应，$t_{1/2}$ 与 a 成反比；

三级反应，$t_{1/2}$ 与 a^2 成反比；

对于任意级数反应，其半衰期与初始浓度 a 的关系可以写成通式

$$t_{1/2} = Aa^{1-n} \tag{1.2.1}$$

其中 A 是与反应级数和速率常数有关的一个常数。上式表明，对于任意反应，半衰期与初始浓度的 $(1-n)$ 次方成正比。

3）速度常数的单位

零级反应，k 的单位为 $mol \cdot m^{-3} \cdot s^{-1}$；

一级反应，k 的单位为 s^{-1}；

二级反应，k 的单位为 $m^3 \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$；

三级反应，k 的单位为 $m^6 \cdot mol^{-2} \cdot s^{-1}$；

n 级反应，k 的单位为[浓度]$^{1-n}$·[时间]$^{-1}$。

上述 0 ~ 3 级的动力学特征，常被用来确定一个反应的级数。

应该指出的是，上述各级反应的速率方程和半衰期公式都是与特定的反应类型相对

应的。对于同一级数的反应，若反应类型不同，速率方程及半衰期公式有可能不同。另外即使对同一反应类型，速率描述的方法不同，得出的公式也可能有不同的表现形式。

2. 几种典型的复杂反应的动力学特征

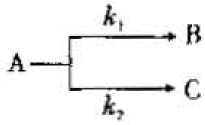
复杂反应可能包含许多基元反应。复杂反应的机理中主要有以下三种不同的组合形式：

对峙反应

$$A \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} B$$

这种在正反两个方向上都能进行的反应叫对峙反应(opposite reaction)，也称可逆反应。

平行反应



相同的反应物同时进行两个或多个相互独立的反应，这种反应物同时平行进行的不同反应称为平行反应(parallel reaction)。

连串反应

$$A \xrightarrow{k_1} B \xrightarrow{k_2} C$$

一个反应的产物是另一个反应的反应物，依次连续进行，前一步的生成物就是下一步的反应物，这种反应称为连续反应(consecutive reaction)，或称为连串反应。

机理中基元反应的其他关系一般是以上三种方式的组合，例如，反应

$$A \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} B \underset{k_{-2}}{\overset{k_2}{\rightleftharpoons}} C$$

实际上是连续反应与对峙反应的组合。因此，上述三种方式组合称为典型的复杂反应。认识和掌握其动力学特征，对于研究复杂反应动力学和反应机理是十分必要的。

(1)1－1 级型对峙反应的动力学特征

①净反应速率是正逆反应速率之差，即

$$r = r_+ - r_- \tag{1.2.2}$$

$$A \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} B$$

	A	B
$t=0$	a	0
$t=t$	$a-x$	x
$t=t_e$	$a-x_e$	x_e

可以推导出其速率方程为

$$\frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}t} = k_1(a-x) - k_{-1}x \tag{1.2.3}$$

式中，x_e 代表 B 的平衡浓度。

若对峙反应中两个反应快慢悬殊，即 k_1 远大于 k_{-1}，则 $k_1 + k_{-1} \approx k_1$，将式(1.2.3)整

理后积分，可得

$$\ln\frac{a}{a-x}=k_1t$$

即可略去慢反应而直接当作单向一级反应处理，这是对峙反应的一个重要特点。

②当反应达平衡时，产物 B 的浓度 x_e 不再随时间而变化。此时 $dx/dt=0$，由式(1.2.3)得

$$k_1(a-x_e)=k_{-1}x_e \tag{1.2.4}$$

$$k_1a=(k_1+k_{-1})x_e$$

再代入式(1.2.3)积分得

$$\ln\frac{x_e}{x_e-x}=(k_1+k_{-1})t \tag{1.2.5}$$

式中，x 是时刻 t 时 B 的浓度。由此可见，只要测一系列的 $t-x$ 数据和平衡浓度 x_e，即可根据式(1.2.5)，将 $\ln[x_e/(x_e-x)]$ 对 t 作图，得一直线，该直线的斜率为 (k_1+k_{-1})；然后再将平衡浓度代入式(1.2.4)，求得 k_1/k_{-1}，最后将求得的 (k_1+k_{-1}) 与 k_1/k_{-1} 联立，便可得到 k_1 和 k_{-1}。

③往往可通过改变反应温度，按照人为意志加强反应的一方和控制反应的另一方。

若对峙反应吸热，即 $\Delta H>0$（或 $\Delta U>0$），由 K^0 与温度关系可知

$$\frac{d\ln K^0}{dT}=\frac{\Delta_rH_m^0}{RT^2} \tag{1.2.6}$$

所以升高温度 T，K^0 增大，对 1－1 级型对峙反应 $K^0=k_1/k_{-1}$ 所以上式为

$$\frac{d\ln(k_1/k_{-1})}{dT}>0 \tag{1.2.7}$$

$$d(k_1/k_{-1})>0$$

因此随温度升高，k_1/k_{-1} 增大，意味着 k_1 比 k_{-1} 增大得更多。所以升温对正反应有利。反之，对放热的对峙反应，升温对逆反应有利。

④正逆反应速率常数的比等于可逆反应的经验平衡常数 K_C；正逆反应活化能的差等于可逆反应的 Δ_rH_m。

由式(1.2.4)得

$$\frac{x_e}{a-x_e}=\frac{k_1}{k_{-1}}=K \tag{1.2.8}$$

式中，x_e 是达平衡时产物 B 的平衡浓度，但要注意的是，这里 K 是经验平衡常数，而不是热力学平衡常数。以浓度 c 表示的经验平衡常数 K_c 与热力学平衡常数 K_a^0 的关系是

$$K_a^0=K_c(c^0)^{-\sum\nu_B}\text{（对于理想溶液或稀溶液，}\gamma=1\text{）}$$

忽略压力的影响有 $K_a^0=K_a$

又由化学反应等压式

$$\frac{d\ln K_a^0}{dT}=\frac{d\ln\left[\frac{k_1}{k_{-1}}\cdot(c^0)^{-\sum\nu_B}\right]}{dT}=\frac{d\ln(k_1/k_{-1})}{dT}=\frac{E_1-E_2}{RT^2}=\frac{\Delta_rH_m^0}{RT^2}$$

$$\Delta_r H_m^0 = E_1 - E_2$$

忽略压力的影响有

$$\Delta_r H_m^0 = \Delta_r H_m$$

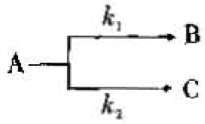
于是有

$$K = k_1 / k_{-1} \tag{1.2.9}$$

$$\Delta_r H_m = E_1 - E_2 \tag{1.2.10}$$

(2)平行反应的动力学特征

对于由两个1-1级型平行反应，化学计量系数的绝对值为1的情况，设反应为



	A	B	C
$t=0$	a	0	0
$t=t$	$a-x-y$	x	y

①反应的总速率等于两个平行反应的速率之和：

$$r = r_1 + r_2 \tag{1.2.11}$$

速率方程为

$$\ln \frac{a}{a-x-y} = (k_1 + k_2)t \tag{1.2.12}$$

对反应物来说相当于一个以(k_1+k_2)为速率常数的一个一级反应。

②在反应过程中两个产物的浓度比不变，始终等于两个反应的速率常数之比。即

$$\frac{x}{y} = \frac{k_1}{k_2} \tag{1.2.13}$$

在一定温度下，产物的浓度之比等于常数，这是平行反应的重要特点。

由式(1.2.12)，以$\ln[a/(a-x-y)]$对t作图，由所得直线斜率求出(k_1+k_2)，与式(1.2.13)联立可解得k_1和k_2。

③要改变k_1/k_{-1}的比值，可利用选择性催化剂；若两反应活化能差别较大，则可通过改变温度达到目的，升高温度对活化能大的反应有利。

(3)连续反应的动力学特征

对于1-1级型的连续反应，设反应为

$$A \xrightarrow{k_1} B \xrightarrow{k_2} C$$

	A	B	C
$t=0$	a	0	0
$t=t$	x	y	z

①反应物浓度x随时间单调减少，最终产物浓度z随时间单调上升，中间产物B的浓度y则是先增加后减少，在曲线上出现极大点。在k_1和k_2可以比较，即二者不是相差悬殊，中间产物浓度在反应过程中存在极大值，这是连续反应的一个重要特征。出现极大值的时间为

$$t_{max}=\frac{\ln\frac{k_2}{k_1}}{k_2-k_1} \tag{1.2.14}$$

产物 B 出现极大值时的浓度

$$y_{max}=a\left(\frac{k_1}{k_2}\right)^{\frac{k_2}{k_2-k_1}} \tag{1.2.15}$$

通过反应过程中 $t\sim x$ 数据，即可求得 k_1；若直接拿纯中间物做实验，则只有 $B\xrightarrow{k_2}C$ 一个反应，测定 $t\sim y$ 或 $t\sim z$ 数据均可求得 k_2。由 k_1、k_2，可求 t_{max} 或 y_{max}。

③若连续反应中的一步比其他步骤慢得多，则整个反应的速率主要由其中最慢的一步所决定。也可以说，整个连续反应中，由其中最慢的步骤所控制。通常把这最慢的步骤叫做"决速步"或"速控步"，意思是说它在整个反应中起主要作用。

④链反应动力学特征

一旦有外因诱发，系统中产生高活性的自由基(或自由原子)，反应便自动地连续不断地进行下去，称为链反应。

链反应的每一步都与自由基(或自由原子)有关。由于自由基本身具有未成对电子，所以它是高活性粒子，能引起稳定分子间难以发生的反应。正是由于高活性，新生成的自由基与分子或其他自由基碰撞时极易被消耗，因而自由基一定是短命的。

对于直链反应，从整体看类似于连续反应，有时也称复杂连续反应，其中高活性中间产物服从稳态假设。

3. 反应级数的实验测定

确定一个反应速率方程对于工程设计和科学研究都有重要意义，而确定速率方程的关键是确定级数。反应级数是化学反应工程中反应器设计的基础数据，若不知反应级数，设计工作便成为无本之木。严格说，反应级数是由反应机理所决定的，但大多数反应机理至今还未搞清。为了搞清楚一个反应的机理，首先要参考速率方程，可见反应级数可为反应机理的研究提供信息。鉴于这种情况，人们还无法由理论算出反应的级数，而要靠具体的实验测定。

实验测定反应级数，具体的测量手段是多种多样的。一般来说，从制订实验方案、确定测定方法，到最后处理实验数据，每一步都有大量的工作。作为确定反应级数的全过程，有以下 3 点须予以说明。

①两种实验方案

方案 1：通过对单一样品的测定确定反应级数。

方案 2：通过对多个样品(一般 5 个以上)的测定确定反应级数。

②一种实验方法

跟踪某一个反应物或产物浓度随时间的变化，测定 $c\sim t$ 曲线。为了方便、快速、准确，常将浓度信号转变为电信号、压力、体积、旋光度、电导率等。

③两种数据处理方法

即微分法和积分法。所谓微分法是以速率方程的微分式为依据；所谓积分法是以速率方程的积分式为依据来处理实验数据。

速率方程可分为两大类：

①$r = kc_A^n$，是反应物浓度的一元函数。

②$r = kc_A^{\alpha} c_B^{\beta} c_C^{\gamma}$，是反应物浓度的多元函数，此时需要测定多个 α、β、γ 指数。

(1)第一类：$r = kc_A^n$ 型反应级数的测定

设反应 A ⟶P 的速率方程为 $r = kc_A^n$。

方案 1：

一个样品，初始浓度为 a，分别测定不同时刻反应物 A 的浓度，设测得如下数据：

t	0	t_1	t_2	t_3	t_4	…
c_A	a	c_1	c_2	c_3	c_4	…

1)积分法

以速率方程的积分公式为依据，具体又可分为作图法、尝试法和半衰期法。

①作图法

根据各级反应的特点，分别用实验数据作图。若以 $c_A \sim t$ 作图得一直线，则 $n = 0$。若以 $c_A \sim t$ 作图不是直线，则以 $\ln c_A \sim t$ 作图，若得直线，则为一级反应，$n = 1$。若仍不成直线，再以$\frac{1}{c_A} \sim t$ 作图，若得直线，则 $n = 2$。若不得直线则需要继续作图，一直到得到直线为止。

②尝试法

直接利用实验数据进行尝试。

零级反应，
$$c_A = -k_0 t + a, \tag{1.2.16}$$
则
$$k_0 = (a - c_A)/t \tag{1.2.17}$$
将各组数据分别代入，得

$$k_1 = (a - c_1)/t_1$$
$$k_2 = (a - c_2)/t_2$$
$$k_3 = (a - c_3)/t_3$$
$$\vdots \qquad \vdots$$

若以上各 k 值近似等于常数，则反应为零级。且速率常数 k_0为以上各 k 值的平均值。

若以上各 k 值有较大差异，应继续尝试一级反应，即

$$k_1 = \frac{1}{t}\ln\frac{a}{c_A} \tag{1.2.18}$$

若各组 k 值近似为常数，则为一级反应，且速率常数 k_1 取各 k 的平均值。否则，继续尝试二级、三级反应。

③半衰期法

$$t_{1/2} = Aa^{1-n} \tag{1.2.19}$$
$$\lg t_{1/2} = (1 - n)\lg a + \lg A \tag{1.2.20}$$

上式表明，对于任意级的反应 $\lg t_{1/2} \sim \lg a$ 一定成直线关系，由直线斜率可求出级数：

$$斜率 = 1 - n$$
$$n = 1 - 斜率$$

可配制多个起始浓度不同的样品，分别测定半衰期，作 $\lg t_{1/2} \sim \lg a$ 求得级数，也可对一个样品，多测一些数据。

例 6 298 K 时测得溶液中某分解反应 $2A \longrightarrow B + C$ 的如下数据：

t /s	0	12	29	41	58	83
c_A/mol · m^{-3}	4	3.2	2.4	2.0	1.6	1.2

$|\leftarrow t_{1/2} = 41$ s $\rightarrow|$（0 ~ 41）

$|\leftarrow t_{1/2} = 46$ s $\rightarrow|$（12 ~ 58）

$|\leftarrow t_{1/2} = 54$ s $\rightarrow|$（29 ~ 83）

然后列表：

$t_{1/2}$/ s	41	46	54
a /mol · m^{-3}	4.000	3.200	2.400
$\lg(t_{1/2}/\mathrm{s})$	1.610	1.660	1.730
$\lg(a$ /mol · m$^{-3})$	0.602	0.505	0.380

以 $\lg t_{1/2} \sim \lg a$ 作图，得一直线，斜率为 −0.5，

$$n = 1 + 0.5 = 1.5(级)$$

应当说明的是，作图法和尝试法实际上是同一种方法，都是以各级速率方程的积分式为基础逐个地进行尝试。这种尝试往往带有盲目性，它只适用于那些具有简单级数的反应。对于分数级反应，则难以用作图法和尝试法求取，而半衰期法却可以克服上述缺点。

2）微分法

以速率方程的微分式为依据，分两步，第一步作 $c_A \sim t$ 曲线，由 $c_A \sim t$ 曲线各点处的斜率求得系列反应速率，如 $c_0, c_1, c_2, c_3 \cdots$ 对应的 $r_0, r_1, r_2, r_3 \cdots$。第二步，由于 $r = kc_A^n$，所以

$$\lg r = n\lg c_A + \lg k \tag{1.2.21}$$

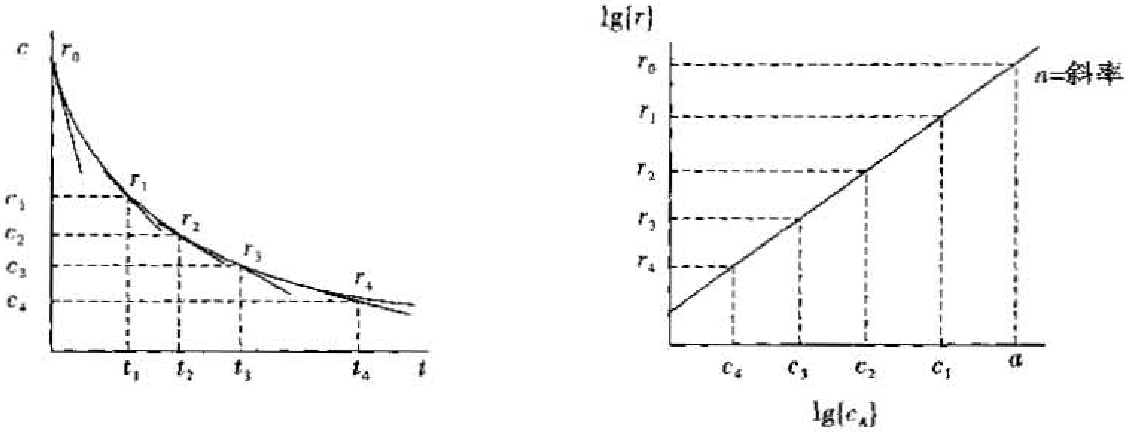
以 $\lg r$ 对 $\lg c_A$ 作图，斜率为 n，如图 1.2.1 中(a)和(b)。

方案 2：

多个样品，起始浓度分别为 $a_1, a_2, a_3 \cdots$。对每一个样品分别测定 $c_A \sim t$ 曲线，得到 n 个 $c_A \sim t$ 曲线。

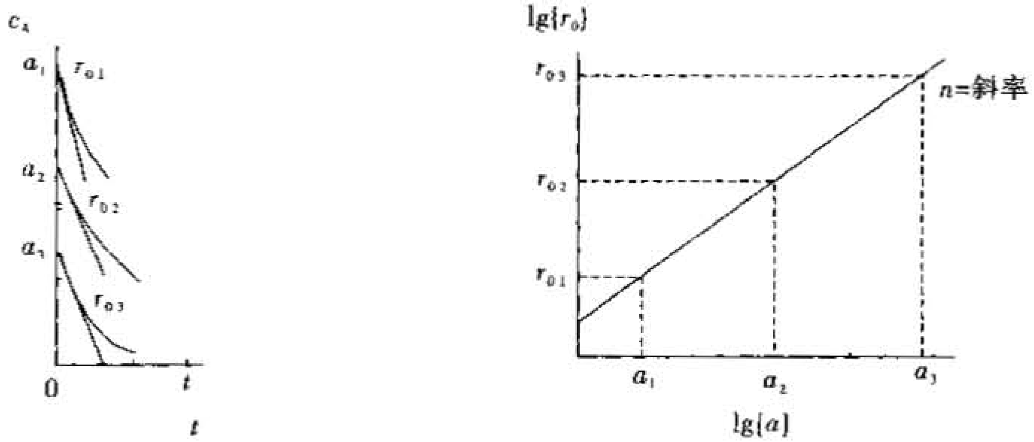
用微分法处理实验数据。由每一条曲线起点处的斜率分别求出各不同起始浓度的初始反应速率 r_0，如 $r_{0,1}$、$r_{0,2}$、$r_{0,3}$ 等。再将初始速率的对数 $\lg\{r_0\}$ 对初始浓度的对数 $\lg\{a\}$ 作图，可得一直线，该直线的斜率即等于反应级数 n，见图 1.2.2 中(a)、(b)。

当用多个样品进行测定时，可用“加倍法”配制样品，简化数据处理程序。即 $a_2 =$



(a) (b)

图 1.2.1 微分法求取反应级数



(a) (b)

图 1.2.2 用微分法处理多个样品的实验数据

$2a_1, a_3 = 2a_2, \cdots$。当作图后，若 $r_{0,2} = 2r_{0,1}$，则 $n = 1$；若 $r_{0,2} = 4r_{0,1}$，则 $n = 2$。可见，加倍法配制样品会使数据处理大为简化。

(2) 第二类：$r = kc_A^{\alpha}c_B^{\beta}\cdots$ 型反应级数的测定

指导思想：在特定条件下将多元函数简化为一元函数。

方案 1：

配制 1 个样品。反应物 A、B、C 的初始浓度分别为 a、b、c。为了测定对 A 的反应级数 α，要使样品中 A 的浓度远远小于其他反应物，即 $b \gg a$，$c \gg a$，一般使 b 和 c 大几十到几百倍，结果使得在整个反应过程中 B 和 C 的浓度近似保持常数，即速率方程 $r = kc_A^{\alpha}c_B^{\beta}$ 近似为

$$r = k'c_A^{\alpha}$$

式中，$k' = kc_B^{\beta}\cdots$。此式表明，在这种特定条件下 r 是 c_A 的一元函数。同理可以测定 β 等。

方案 2：

配制多个样品，它们的区别只是 A 的初始浓度不同，即

样品 1, a_1, b, c …

样品 2, a_2, b, c …

样品 3, a_3, b, c …

各样品的初始速率的差别只是因 a 不同而引起的。这种情况下，初始速率变成 a 的一元函数

$$r_0 = k' c_A^{\alpha}$$

式中，$k' = kbc$。

显然，在测定每个样品的 $c_A \sim t$ 曲线后，可由 $c_A \sim t$ 曲线分别求得各样品的初始速率 $r_{0,1}$、$r_{0,2}$、$r_{0,3}$。然后以 $\lg\{r_0\}$ 对 $\lg\{a\}$ 作图，所得直线的斜率即等于 α。

对于多元函数的情况，为使情况简化，还经常采用按计量系数配料的方法，如：反应

$$2NO_2 + F_2 \longrightarrow 2\ NO_2F$$

起始浓度　　　　　　　a　　　b　　　0

若令 $a = 2b$，则反应过程中始终存在着

$$[NO_2] = 2[F_2]$$

此时速率方程

$$\begin{aligned} r &= k[NO_2]^{\alpha}[F_2]^{\beta} \\ &= \frac{k}{2^{\beta}}[NO_2]^n = k'[NO_2]^n \end{aligned}$$

或

$$r = 2^{\alpha}k[F_2]^n = k''[F_2]^n$$

可见通过对样品的测定可得总级数 n。

关于反应级数，应该注意两点：

①一个反应的级数是有条件的，即反应条件的改变可能引起反应级数的改变。有些反应的级数随压力、浓度及溶剂的性质而变，所以不能认为一个反应级数是一成不变的。

例如，由实验得知，某气相反应 2A + B ⟶ P 的精确速率方程为

$$r = \frac{k_1 c_A^2 \cdot c_B}{k_2 + k_3 c_A} \tag{1.2.22}$$

其中 k_1, k_2, k_3 均是常数。显然在一般条件下此反应无级数可言。但若反应在很高的压力范围内进行，c_A 使得 $k_3 c_A \gg k_2$，则速率方程为

$$r = \frac{k_1}{k_3} c_A c_B = k c_A c_B \tag{1.2.23}$$

$k = k_1/k_3$，所以在高压下为 2 级。若在很低压力下进行，则 $k_2 \gg k_3 c_A$，则变为

$$r = \frac{k_1}{k_2} c_A^2 c_B \tag{1.2.24}$$

式中，$k = k_1/k_2$，因此低压下为 3 级。由此可见该气相反应的速率方程随压力而变化。

②测定反应级数的两种实验方案不同，所得级数的含义不同。方案 1 只有一个样品，所得的级数是在时间进程中表现出来的，称为对时间而言的反应级数，用符号 n_t 表示。在反应过程中，如果某个产物的存在及浓度也影响反应速率，例如某些自催化反应，这种影响将反映到反应物级数的计算上。可见，n_t 往往包含着产物对反应速率的影响。方案 2

是使用多个样品，通过测定各样品的初始速率求取反应级数。由于初始速率不受产物影响，所以得的反应级数真正代表着反应物浓度对速率的影响，用 n_c 表示，称为真正的反应级数。若不存在产物的影响，$n_t = n_c$；若存在产物的影响，不仅 n_c 和 n_t 意义不同，而且数值也不相等。

1.2.2 温度对反应速率的影响

1. 最佳反应温度的确定

一般来说，温度对速率的影响程度较浓度的影响要大得多。大部分化学反应的速率随温度升高而增大，但也有例外。温度对速率的影响具体表现为对速率常数 k 的影响，可用 Arrhenius 经验公式表示，即

$$k = A\exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \tag{1.2.25}$$

式中，E_a 称为阿氏活化能，简称活化能，单位为 $J \cdot mol^{-1}$；A 称为指前因子，与 k 有相同的量纲，可以认为 A 是升高温度时 k 的极限值。对一个反应来说，E_a 和 A 实际上是两个经验常数。

若将式(1.2.25)两边取对数，得

$$\ln\{k\} = -\frac{E_a}{RT} + \ln\{A\} \tag{1.2.26}$$

两边对温度求导

$$\frac{\mathrm{d}\ln\{k\}}{\mathrm{d}T} = \frac{E_a}{RT^2} \tag{1.2.27}$$

式(1.2.26)中温度对速率常数的影响表明，若测定不同温度下的速率常数 k，以 $\ln\{k\}$ 对 $1/T$ 作图得一直线，斜率即为 $-E_a/R$。式(1.2.26)提供了一种由实验求活化能的方法。

对式(1.2.27)积分，并假定 E_a 与 T 无关，则有

$$\ln\frac{k_2}{k_1} = \frac{E_a}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right) \tag{1.2.28}$$

对于基元反应，活化能可看做 1 mol 活化分子的平均能量比普通分子的平均能量的超出值，E_a 相当于处在反应物和产物之间的一个能垒，只有那些能够越过这个能垒的反应物分子才有可能发生反应。从这个意义上讲，一个反应的活化能越高，能越过能垒的反应物分子越少，反应速率就越慢；反之亦然。对于复合反应，Arrhenius 公式中的活化能是表观活化能，它是机理中各基元反应的代数和，已无明确的物理意义，它不再是反应物和产物之间的能垒。有少数复合反应的活化能是负值，此时它只表明温度升高，速率下降，除此之外没有其他意义。

活化能对反应速率的影响包括以下两个方面。

①活化能越高，速率常数就越小；反之，速率常数就越大。在通常情况下，一般反应的活化能为 60 ~ 250 $kJ \cdot mol^{-1}$，若 $E < 40\ kJ \cdot mol^{-1}$，则称快速反应。

②活化能的大小是速率常数对温度敏感的标志。E_a 越大，k 对 T 敏感程度越大，当温

度变化时，其速率变化幅度越大。在生产中，常利用这一原理来抑制副反应。

要确定一个反应的最适宜温度，既要考虑热力学因素，同时也要考虑动力学因素。根据化学反应等压式

$$\frac{\mathrm{d}\ln K^{0}}{\mathrm{d}T}=\frac{\Delta_{r}H_{m}^{0}}{RT^{2}} \tag{1.2.29}$$

可以看出，式(1.2.29)是从热力学角度说明温度对平衡常数的影响，而 Arrhenius 公式则是从动力学角度说明温度对反应速率常数的影响。

对于吸热反应，$\Delta_r H_m^0>0$，$\mathrm{d}\ln K^0/\mathrm{d}T>0$，即平衡常数 K^0 随温度的上升而增大，也就是平衡转化率随温度的上升而增加；而从 Arrhenius 公式可知，当温度上升时，k 值增加。因此，无论从热力学或动力学角度，温度升高，对吸热反应有利。而对于放热反应，因为 $\Delta_r H_m^0<0$，$\mathrm{d}\ln K^0/\mathrm{d}T<0$，从热力学角度看，升高温度对放热反应不利；而从动力学角度看，升高温度总是使反应加快。一般来说，只要一个反应的平衡转化率不要低到没有生产价值的情况下，速率因素总是矛盾的主要方面。在平衡与速率二者之间，从提高产量的角度来看，人们总是希望反应速率快一些，也就是反应要在适当高的温度下进行，通过提高速率还可以弥补转化率低这一不足之处。同时，还要考虑温度对副反应的影响、对催化剂的影响等一系列问题。所以工业上要选择一个适当的反应温度，必须全面地考虑问题，并通过实验来确定。

1.2.3 各类反应动力学

1. 溶液反应动力学

溶液反应动力学的一个重要概念是"笼效应"。所谓"笼效应"，是指溶剂分子的存在，像笼一样把反应物分子包围起来，虽然限制了反应分子作远距离的移动，减少了与远距离分子碰撞的机会，但却增加了近距离反应分子的反复碰撞，总的碰撞频率并未减低。一般情况下，反应物分子通过溶剂分子所构成的笼所需要的活化能不会超过 20 kJ·mol^{-1}，而分子碰撞进行反应的活化能一般在 40～400 kJ·mol^{-1}之间。由于扩散作用的活化能小得多，所以扩散作用一般不会影响反应速率。如果溶剂分子与反应分子没有显著的作用，则碰撞理论对溶液中的反应也是适用的。并且对于同一反应无论在气相或液相中进行，其概率因子 P 与活化能 E_a 都大体具有同样的数量级，因而反应速率也大体相同。

(1)溶剂对反应速率的影响规律

①溶剂的介电常数影响离子反应。介电常数愈大，愈不利于离子间的化合反应。

②溶剂的极性影响极性分子间的反应。若生成物的极性比反应物大，则在极性溶剂中反应速率比较大。反之反应物的极性比生成物的极性大，则在极性溶剂中反应速率比较小。

③溶剂化的影响。若溶剂分子与任一种反应物分子生成不稳定的中间化合物，则可以使反应速率加快。若溶剂分子与反应物生成稳定的中间化合物，则使反应速率减慢。

④离子强度的影响。在稀溶液中，离子强度对反应速率的影响称为原盐效应，可表示为

$$\lg\frac{k}{k_0}=2Z_AZ_BA\sqrt{I} \tag{1.2.30}$$

式中,k 为有原盐效应时的速率常数;k_0 为无原盐效应时的速率常数;Z_A 和 Z_B 分别为反应物 A 和 B 的电荷。可以看出,盐效应对反应速率的影响可正可负,也可为零。若反应物之一是非电解质,则 $Z_AZ_B=0$,即原盐效应等于零;若 Z_A 与 Z_B 同号,则产生正的原盐效应,反应速率随离子强度的增加而增加。若 Z_A 与 Z_B 异号,则产生负的原盐效应。

(2)溶液反应动力学

溶液中的基元反应

$$A+B\longrightarrow P$$

可进一步表示为

$$A+B\underset{k_{-d}}{\overset{k_d}{\rightleftharpoons}}\{AB\}\xrightarrow{k_r}P$$

式中{AB}即遭遇对;k_d为形成遭遇对的速率常数;k_{-d}为遭遇对分离成 A、B 的速率常数,k_r为遭遇对进行反应的速率常数。应用稳态处理,可认为遭遇对浓度不随时间而变,可得溶液反应的速率方程

$$r=\frac{k_d\cdot k_r}{k_{-d}+k_r}c_Ac_B \tag{1.2.31}$$

有两种极端情况:

①扩散控制,$k_r\gg k_{-d}$,则

$$r=k_dc_Ac_B$$

$$k_d=\frac{8k_BT}{3\eta} \tag{1.2.32}$$

式中,k_B 为玻兹曼常数;η 为溶剂黏度;η 与温度的关系与阿伦尼乌斯公式相近:

$$\eta=Ae^{\frac{E_d}{RT}} \tag{1.2.33}$$

式中,E_d 是输运过程,即扩散活化能,于是有

$$k_d=\frac{8k_BT}{3A}e^{-\frac{E_d}{RT}} \tag{1.2.34}$$

显然,扩散活化能 E_a 愈低,扩散控制的反应速率愈大。对大多数有机溶剂,E_a 约为 10 kJ · mol^{-1}。低活化能是扩散控制反应的特点。

②反应控制,若 $k_r\ll k_d$,则

$$k=k_r\frac{k_d}{k_{-d}}=k_rK_{AB} \tag{1.2.35}$$

式中,$K_{AB}=\frac{k_d}{k_{-d}}$,即形成遭遇对的平衡常数。由此可见,反应速率由生成遭遇对的平衡常数以及遭遇对越过反应能垒的速率所决定。

2. 光化学反应动力学

在光的作用下进行的化学反应,有许多特殊的规律。同一个反应,有可能既是光化学反应,又是热化学反应。若在光的作用下进行,是光化学反应;若在加热条件下进行,则为

热化学反应。但二者机理不同，所遵循的规律也不同。

光化学反应的理论基础是光化学三定律。光化学第一定律：只有被吸收的光才能引起化学反应。光化学第二定律：在光化学反应的初级过程（即吸收光子的过程）中，一个反应物分子吸收一个光子而被活化（对一般可见光而言）。光化学第三定律：朗伯~比尔定律

$$I = I_0 \cdot \exp(-\varepsilon lc) \tag{1.2.36}$$

式中，I_0 和 I 分别为入射光和透射光强度，代表 1 s 内入射到 1 m^3溶液中光子的量，单位为 $mol \cdot m^{-3} \cdot s^{-1}$；$\varepsilon$ 为吸光系数，单位为 $m^2 \cdot mol^{-1}$，ε 值与系统的种类、温度和入射光的强度有关；l 为溶液厚度，单位为 m。c 为溶液浓度，单位为 $mol \cdot m^{-3}$。

为了应用方便，人们又定义了吸光度。$\frac{I}{I_0}$为透光率，定义吸光度为 A，$A = -\lg\left(\frac{I}{I_0}\right)$，于是有

$$A = 2.303\varepsilon lc \tag{1.2.37}$$

吸光系数 ε 越大，溶液厚度 l 越大，溶液浓度 c 越大，则吸光度也越大。

(1)光化学反应的特点

①在等温等压下，实际进行的光化学反应的 Gibbs 自由能变不一定小于零。从能量的角度讲，系统吸收光是从环境中获得了能量。由热力学中关于功的定义，在光的作用下，系统与环境之间传递的这部分能量应该叫功，而且是非体积功。因此，光化反应是在环境做非体积功的条件下进行的过程。光化反应的 $\Delta_r G_m$ 可能小于零，也可能大于零或等于零，如植物中的光合作用就是 Gibbs 自由能变增加的反应。但一旦失去光照，该反应自发进行的方向仍是 Gibbs 自由能变降低的方向。

②光化反应的速率受温度的影响较小。这是由于光化反应所需要的活化能来自于吸收光，而不依赖于分子间的激烈碰撞。

③光化反应的动力学性质和平衡性质都对光有选择性，即与光的波长和强度有关。用于热化学反应的动力学和化学平衡的处理方法，不可简单套用在光化学反应上。

(2)光化学反应动力学

如光化学反应

$$2HI \xrightarrow{h\nu} H_2 + I_2 \qquad (\lambda = 25.4 \times 10^{-10}\ m)$$

机理为

$$HI + h\nu \xrightarrow{k_1} H\cdot + I\cdot$$

$$H\cdot + HI \xrightarrow{k_2} H_2 + I\cdot$$

$$2I\cdot \xrightarrow{k_3} I_2$$

利用稳态假设，可以推导出 HI 光化分解反应的速率为

$$-\frac{1}{2}\frac{d[HI]}{dt} = k_1 I_a$$

式中，I_a 为光的强度（当光的波长一定时）。

可以看出，该反应的速率只决定于吸收光的强度 I_a。对于其他的光化学反应，虽然反应速率与光强度不一定是正比关系，速率方程中也可能含有多种物质的浓度，但反应速率与光的波长和强度有关是一切光化反应的共同特征之一。

(3)光化学平衡

在对峙反应中，若反应的一方或双方是光化反应，则该平衡就称为光化学平衡。例如在苯溶液中光化学平衡

$$2C_{14}H_{10} \underset{k_2}{\overset{k_1 h\nu}{\rightleftharpoons}} C_{28}H_{20}$$

的光化学反应平衡常数为

$$K^0 = \frac{k_1 k_2 c^0 I_a}{(k_2 a - 2kI_a)^2} \tag{1.2.38}$$

式中，k_1 为正反应速率常数；k_2 为逆反应(热反应)速率常数；a 为 $C_{14}H_{10}$的初始浓度；$k = k_1/k_2$；I_a 为光强度。因此可以得出以下结论：

①光化反应的平衡浓度与平衡常数与光的波长和强度有关。光化反应的平衡常数不只是温度的函数。

②由于反应的标准 Gibbs 自由能变 $\Delta_r G_m^0$ 只与温度有关，而光化反应的 $\Delta_r G_m^0$ 并非只与温度有关，因而对于光化学反应

$$\Delta_r G_m^0 \neq -RT\ln K^0$$

不难得出结论：光化学反应是一类特殊的反应，不论动力学或热力学，热化学反应的许多处理方法都不适用于光化反应。

3. 酶催化反应的速率方程

酶是一种生物催化剂，能加速各种生物化学反应，如氧化、还原、水解、脱水、脱氧、酯化、缩合等且条件温和，可在常温下进行。所有已知的酶本身也是一种蛋白质，其质点的直径范围在 10 ~ 100 nm 之间，因此酶催化反应可看做介于均相和非均相之间。既可看做反应物(底物 substrate)与酶形成了中间化合物，也可看成是在酶的表面上，首先吸附了底物，然后再进行反应。

(1)酶催化反应的特点

酶催化具有异乎寻常的选择性，称为专一性，是其他催化反应所不可比拟的，原因在于酶和底物有高度的立体定向匹配作用。酶催化具有高效、能显著降低活化能的特点。酶催化的反应速率一般与酶的浓度成正比，与底物浓度的关系则比较复杂。

(2)酶催化反应的速率方程

迈克利斯和门顿建议酶催化反应机理如下：

$$E + S \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} ES, \qquad ES \xrightarrow{k_2} E + P$$

式中，E、S 和 P 分别代表酶，底物和产物，ES 是酶与底物形成的配合物，当反应稳定进行，利用稳态法处理，可得

$$r = \frac{dc_p}{dt} = k_2 c_{ES} = \frac{k_1 k_2 c_{ES} c_S}{k_{-1} + k_2 + k_1 + c_S} = \frac{k_2 c_{ES} c_S}{K_M + c_S} \tag{1.2.39}$$

此式称为迈克利斯－门顿方程。式中 $K_M=(k_{-1}+k_2)/k_1$ 称为迈克利斯常数，c_{ES} 为酶的起始浓度。

当 $c_s \ll K_M$，即底物浓度很低时，

$$r=\frac{k_2}{K_M}c_{ES}c_s \tag{1.2.40}$$

速率与酶浓度和底物浓度成正比。当 $c_s \gg K_M$，即底物浓度很高时

$$r_{max}=k_2c_{ES} \tag{1.2.41}$$

速率仅与酶浓度成正比，而与底物浓度无关，k_2c_{ES} 亦称最大速率。

有两种方法来检验迈克利斯－门顿速率方程的适用性。将式(1.2.39)取倒数并以式(1.2.41)代入，得

$$\frac{1}{r}=\frac{K_M}{r_{max}c_s}+\frac{1}{r_{max}} \tag{1.2.42}$$

以 $1/r$ 对 $1/c_s$ 作图应得直线。

如果扩展到更复杂的情况，产物与酶也能形成配合物时

$$E+S \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} ES \underset{k_{-2}}{\overset{k_2}{\rightleftharpoons}} EP \underset{k_{-3}}{\overset{k_3}{\rightleftharpoons}} E+P$$

由稳态法可导出与式(1.2.39)类似的方程。

4. 自催化反应和化学振荡的速率方程

在给定条件下的反应体系，反应开始后逐渐形成并积累了某种产物或中间体（如自由基），这些产物具有催化功能，使反应经过一段诱导期后出现反应大大加速的现象，这种作用称为自催化作用（autocatalysis）。

(1) 自催化反应的特点

简单的自催化反应，常包含三个连续进行的动力学步骤，例如

$$(1)\ A \xrightarrow{k_1} B+C$$

$$(2)\ A+B \xrightarrow{k_2} AB$$

$$(3)\ AB \xrightarrow{k_3} 2B+C$$

在式(1)中，起始反应物慢慢地分解为 B 和 C，产物中 B 具有催化功能与反应物 A 配合，如式(2)所示，然后 AB 配合体再分解为产物 C，同时放出 B 来。在反应过程中，一旦由 B 生成，反应就自动加速。自催化反应多见于均相催化，其特点之一是存在着初始的诱导期。

(2) 化学振荡的必要条件

有些自催化反应有可能使反应体系中某些物质的浓度随时间（或空间）发生周期性的变化，即发生化学振荡（chemical oscillation）。而化学振荡的必要条件之一是该反应必须是自催化反应。

(3) 化学振荡的速率方程

设体系由 A、B 两组分所构成。以[A]、[B]表示其浓度，

$$\frac{d[A]}{dt}=f([A][B])$$

$$\frac{d[B]}{dt}=\Phi([A][B])$$

式中，f、Φ 是[A]、[B]的非线性函数。如果体系处于稳定态，则

$$f([A]_s[B]_s)=\Phi([A]_s[B]_s)=0 \tag{1.2.43}$$

式中，下标"s"代表稳定态时浓度。若偏离稳态，则可得

$$\frac{d[A]}{d[B]}=\frac{f([A][B])}{\Phi([A][B])} \tag{1.2.44}$$

对这一微分方程求解，就得到一个联系[A]、[B]的公式，称为反应轨迹曲线。如果轨迹是封闭曲线，则A与B的浓度就能沿曲线稳定地周期性变化，反应便呈振荡现象。

振荡现象在生物化学中有很多实例，如动物心脏有节律的跳动，以及所谓的生物钟都属于上述振荡现象。化学振荡的动力学具有非线性的微分速率方程。振荡反应必然是耗散结构。在耗散过程中，以内部的非线性动力学机制来形成和维持宏观时空有序结构。

5. 聚合反应的动力学方程

从小分子化合物合成大分子化合物叫聚合反应。聚合物的分子一般是由许多重复的结构单元所组成。这种结构单元往往是小分子、离子和自由基，称之为单体。一个大分子中若含 n 个单体，则 n 叫做聚合度。

聚合反应分为加聚反应、共聚反应和缩聚反应，所得产物分别叫均聚物、共聚物和缩聚物。例如乙烯聚合叫加聚反应，聚乙烯属均聚物；丁二烯和苯乙烯聚合叫共聚反应，所得产物丁苯橡胶属共聚物；己二胺和己二酸聚合叫缩聚反应，缩聚产物尼龙66属缩聚物。聚合反应类型不同，反应机理不同，动力学方程也各异。

(1)加聚反应的机理和动力学方程式

加聚反应是使单体分子一个一个地加到正在生长着的聚合物链上去，如烯类或者烯类衍生物的聚合。其机理可以是自由基反应机理，也可以是通过正离子聚合、负离子聚合或配位聚合机理。

加聚反应的自由基反应机理可分为三个阶段：①链引发；②链增长；③链终止

1)链引发　形成单体自由基的过程，称为链引发反应，链引发包含两个反应：

①引发剂均裂成一对初级自由基R·。

②初级自由基与单体加成，生成单体自由基。

如乙烯聚合，用过氧化苯甲酰作引发剂，它首先均裂成初级自由基

$$R—CO—O—O—CO—R \xrightarrow{k_1} 2R\cdot + 2CO_2$$

引发剂的分解速率在很大程度上决定了聚合反应的总速率，引发剂的分解反应通常属于一级反应。如用[A]表示任何时刻 t 时引发剂的浓度，则引发过程的速率可表示为

$$\frac{d[R\cdot]}{dt}=k_i[A] \tag{1.2.45}$$

式中，k_i 是自由基生成反应的速率常数，如果自由基的生成是由紫外线或 γ 射线照射而引起的，则这种自由基生成反应的速率可表示为

$$\frac{d[R\cdot]}{dt}=k_f I \qquad (1.2.46)$$

式中，k_t 为速率常数；I 是辐射的强度；f 是引发率；f 的值可以从 0 到 1，与 I 的大小有关，用以表示自由基重新结合的可能性。k_t 与温度 T 的关系符合 Arrhenius 经验公式

$$k_t = Ae^{-\frac{E_a}{RT}}$$

对于引发剂均裂成初级自由基的反应，E_a的值约为 125 kJ · mol^{-1}。

2）链增长　链增长是指是一个自由基和一个单体分子 M 之间的反应，通式为

$$RM_{n-1}\cdot + M = RM_n\cdot \qquad (1.2.47)$$

其中 n 为聚合的自由基中单体的数目，若用$[\sum_{n=0}^{n} RM_n\ \cdot]$表示在任何时刻 t 时自由基的总浓度，则用单体消失表示的链增长速率为

$$-\frac{d[M]}{dt}=k_p[\sum_{n=0}^{n} RM_n\ \cdot][M] \qquad (1.2.48)$$

链增长是放热反应，约为 84 kJ · mol^{-1}。链增长的活化能较低，为 21 ~ 23 kJ · mol^{-1}，所以链增长速率很高，单体自由基在瞬间可结合上千甚至上万个单体。

3）链终止

①双基结合链终止。

$$2RM_n\cdot \xrightarrow{k_{t,c}} (RM_n)_2$$

②双基歧化链终止。

$$2RM_n\cdot \xrightarrow{k_{t,d}} (RM_n + RM'_n)_2$$

对于这两种链中断反应速率公式可以表示为

$$\begin{aligned} r_t &= 2k_{t,c}[\sum_{n=0}^{n} RM_n\ \cdot]^2 + 2K_{t,d}[\sum_{n=0}^{n} RM_n\ \cdot]^2 \\ &= 2k_t[\sum_{n=0}^{n} RM_n\ \cdot] \end{aligned} \qquad (1.2.49)$$

式中，$k_t = k_{t,c} + k_{t,d}$，是链终止的速率常数。

利用稳态近似可以导出以单体消耗速率表示的聚合反应速率方程式：

$$-\frac{d[M]}{dt}=k_p\left(\frac{k_i}{2k_t}\right)^{1/2}[A]^{1/2}[M] \qquad (1.2.50)$$

式(1.2.50)说明聚合反应速率对引发剂是 1/2 级，对单体是一级。还可进一步导出平均聚合度

$$\bar{n}=\frac{2k_p[M]}{[2k_i k_t]^{1/2}[A]^{1/2}} \qquad (1.2.51)$$

所以，平均聚合度 $\bar{n}$ 与$[A]^{1/2}$成反比，而单体转化为聚合物的速率与$[A]^{1/2}$成正比，用化学引发剂的自由基加聚作用，反应速率随温度升高而增加，聚合度则减少。

（2）缩聚反应的机理和动力学方程式

缩聚反应，每一个单体都有两个能起作用的基团，它进行时是在两个单体间缩去一个

小分子(水、醇、氨、氯化氢)形成一个键,反应可以重复进行直到生成一个大分子。缩聚反应的机理实际上是基团之间的化学反应。单体、二聚物、聚合物都可以和体系中任意的另一种分子反应,不是一个一个地加到正在生长着的链上,而是单体、二聚物、聚合物之间再互相缩聚,可以继续进行到直到产物的相对分子质量约为 15 000。

缩聚反应的动力学方程式

以聚酯反应为例。反应基团为醇基团和酸基团,以酸为催化剂,假定反应与链长无关,则酯化反应的速率可表示为

$$r = k[\mathrm{A}][\mathrm{COOH}][\mathrm{OH}] \tag{1.2.52}$$

式中,k 是速率常数;[A]、[COOH]、[OH]各为任意时刻 t 时催化剂、羧基和羟基的浓度,但由于[COOH]和[OH]浓度值总是相等,可用 c 表示,则式(1.2.52)可改写为

$$-\frac{\mathrm{d}c}{\mathrm{d}t} = k[\mathrm{A}]c^2 \tag{1.2.53}$$

因催化剂的浓度总是常数,所以 $k' = k[\mathrm{A}]$ 也是常数,积分式(1.2.53)得

$$\frac{1}{c} = \frac{1}{c_0} + k't \tag{1.2.54}$$

式中,c_0是羰基和羟基的起始浓度。

缩聚反应聚合度的平均数

$$\bar{n} = c_0/c = 1 + k'c_0 t \tag{1.2.55}$$

聚合度$\bar{n}$与时间呈线性关系。且聚合反应的每一步很相似于类似的简单酯化反应。

6. 弛豫法测定快速反应动力学

所谓快速反应,是指那些用一般实验方法不能进行动力学测定的反应。若用一般方法测定,会遇到以下两个问题:①一般在 1 s 甚至小于 1 s 的时间内完成,而反应物的混合至少也得 1 s,于是无法确定反应的起始时间;②由于反应时间小于混合所需的时间,无法测定 $c \sim t$ 曲线。

测定快速对峙反应速率常数时常用弛豫方法,实质就是一种"回避混合"的方法。所谓弛豫是指一个平衡体系因受外来因素快速扰动而偏离平衡位置的体系,在新条件下趋向平衡的过程。弛豫法包括快速扰动方法和快速检测扰动后的不平衡态趋近于新平衡态的速度或时间。快速扰动方法可以是温度突跃,即用脉冲激光使反应体系温度在 10^{-6} s 内突然升高几度;或压力突跃,突然改变体系的压力;或浓度突跃,用冲稀或扰动突然改变体系的浓度。由于弛豫时间、平衡常数和物种平衡浓度有一定的函数关系,因此如能用实验测出弛豫时间,就可根据该关系式求出反应的速率常数。

采用浓度突跃测定快速对峙反应的速率常数,首先要明确弛豫时间的概念,以及对于不同类型的对峙反应,弛豫时间、速率常数、平衡常数和物种平衡浓度之间的关系。定义弛豫时间为 τ,几种简单快速对峙反应弛豫时间 τ 的表示式如下:

对于 1-1 级对峙反应

$$\mathrm{A} \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} \mathrm{P}$$

定义

$$\tau = t = \frac{1}{k_1 + k_{-1}} \tag{1.2.56}$$

对于 2 - 1 级对峙反应

$$A + B \underset{k_{-1}}{\overset{k_2}{\rightleftharpoons}} P$$

定义

$$\tau = t = \frac{1}{k_2([A]_e + [B]_e) + k_{-1}} \tag{1.2.57}$$

对于 1 - 2 级对峙反应

$$A \underset{k_{-2}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} G + H$$

定义

$$\tau = t = \frac{1}{k_1 + 2k_{-2}x_e} \tag{1.2.58}$$

对于 2 - 2 级对峙反应

$$A + B \underset{k_{-2}}{\overset{k_2}{\rightleftharpoons}} G + H$$

定义

$$\tau = t = \frac{1}{k_2([A]_e + [B]_e) + k_{-2}([G]_e + [H]_e)} \tag{1.2.59}$$

由上可以看出，τ 具有时间的量纲。

对于 1 - 1 级快速对峙反应，由于

$$\ln \frac{(\Delta x)_0}{\Delta x} = (k_1 + k_{-1})t = \frac{1}{\tau} \tag{1.2.60}$$

当$\dfrac{(\Delta x)_0}{\Delta x} = e$（$e = 2.718$）时，或 $\Delta x = \dfrac{(\Delta x)_0}{e} = 0.367\,9(\Delta x)_0$ 时

$$\ln \frac{(\Delta x)_0}{\Delta x} = \ln e = 1$$

$$\tau = t = \frac{1}{k_1 + k_{-1}}$$

此时的 τ 即为当 Δx（体系的浓度与平衡浓度之差）达到 Δx_0（起始的最大偏离值）的 36.79% 时所需的时间，因此如能用实验测定弛豫时间，则可求得($k_1 + k_{-1}$)的值，再结合平衡常数 $K = k_1/k_{-1}$，就能分别求得 k_1 和 k_{-1} 的值。其余类推。

练习题

一、选择题

1. 有关化学动力学与热力学关系的陈述中不正确的是

（A）动力学研究速率规律，热力学研究平衡规律

（B）原则上，平衡态问题也能用化学动力学方法处理

（C）反应速率问题不能用热力学方法处理

（D）化学动力学中不涉及状态函数的问题

2. 以下涉及化学动力学的说法中不正确的是

（A）一个反应的反应趋势大，反应速率越大

（B）任何实际上发生的反应，必同时满足热力学和动力学条件

(C) 化学动力学不研究能量的传递或变化问题

(D)快速进行的化学反应，其反应趋势不一定大

3. 质量作用定律适用于

(A) 复杂反应 (B) 对峙反应

(C) 连串反应和平行反应 (D) 基元反应

4. 关于反应分子数的不正确说法是

(A) 反应分子数是一次碰撞反应的分子的个数

(B) 反应分子数一定是正整数,反应级数则可以是正数、负数、零、整数和分数

(C) 反应分子数等于反应式中的化学计量数之和

(D) 实际发生的多为单分子反应、双分子反应,三分子反应则很少

5. 关于对峙反应的描述不正确的是

(A) 一切化学变化都是可逆反应，不能进行到底

(B) 对峙反应中正逆反应的级数一定相同

(C) 对峙反应无论是否达到平衡，其正逆反应的速率常数之比为定值

(D) 对峙反应达到平衡时，正逆反应速率相同

6. 下述结论对平行反应不适合的是

(A)总反应速率等于同时进行的各个反应速率之和

(B)总反应速率常数等于同时进行的各个反应速率常数之和

(C)催化剂不能改变平行反应每个产物浓度之比

(D)各反应产物的生成速率之比等于相应产物的浓度之比

7. 关于连串反应的各种说法中不正确的是

(A)连串反应进行时，中间产物的浓度会出现极大值

(B)连串反应的中间产物的净生成速率等于零

(C)温度可以改变连串反应的选择性

(D)在不考虑可逆反应时，达稳定态的连串反应受最慢的基元步骤控制

8. 关于链反应的特点，以下说法中错误的是

(A) 链反应的几率因子都远大于1

(B) 链反应开始时的速率都很大

(C) 链反应都包含链引发、链增长、链终止三个步骤

(D) 链反应一般都有自由基或自由原子参加

9. 利用温度对反应速率的影响关系能控制某些复杂反应的速率。下面的反应中可利用温度进行控制的是

(A)平行反应和连串反应 (B)可逆反应

(C)链反应 (D)光化学反应

10. 光化反应与热化学反应相同之处在于

(A)反应都需要活化能

(B)温度系数小

(C)反应都向 ΔG(恒温恒压,$W'=0$ 时)减小的方向进行

(D) $\Delta G = -RT\ln K^{\theta}$

11. 关于温度对反应速率的影响，下面的说法中正确的是

(A) 在低温区，对活化能大的影响大

(B) 在高温区，对活化能小的影响大

(C) 升高温度，活化能小的反应的速率常数增加大

(D) 升高温度，活化能大的反应的速率常数增加大

12. 对于一般化学反应，当温度升高时应该是

(A) 活化能明显降低，反应速率加快　　(B) 平衡常数一定变大

(C) 正逆反应的速度常数成比例变化　　(D) 反应达到平衡的时间缩短

13. 温度对光化反应速度的影响

(A) 与热反应大致相同，温度升高，反应速率加快

(B) 与热反应大不相同，温度增高，光化反应速度下降

(C) 与热反应大不相同，温度增高，光化反应速度不变

(D) 与热反应大不相同，温度的变化对光化反应速度的影响较小

14. 酸碱催化的主要特征是

(A) 反应中有广义酸的存在　　(B) 反应中有广义碱的存在

(C) 反应中有质子或电子对的转移　　(D) 反应中有电解质存在

15. 下列哪种说法不正确

(A) 催化剂能改变反应历程，降低活化能　(B) 催化剂不改变化学平衡

(C) 催化剂具有选择性　　(D) 催化剂不参与化学反应

16. 配合催化

(A) 是单相催化

(B) 是多相催化

(C) 是催化剂在反应过程中对反应物起配合作用并且使之在配位空间进行催化的过程

(D) 是在溶液中进行的催化反应

17. 一个复杂化学反应可用平衡态近似法处理的条件是

(A) 反应速率快，迅速达到化学平衡态

(B) 包含可逆反应且很快达到平衡，其后的基元步骤速率慢，是决速步，决速步之后的反应物或产物不出现在速率表达式中

(C) 中间产物浓度小，第二步反应慢

(D) 第一步反应快，第二步反应慢

18. 对于复杂反应，以下说法中不正确的是

(A) 复杂反应无反应分子数可言

(B) 复杂反应至少包括两个基元步骤

(C) 复杂反应的级数一定是分数

(D) 反应级数为分数的反应一定是复杂反

19. 某反应，无论反应物初始浓度为多少，在相同时间和温度时，反应物消耗的浓度

为定值，此反应是

(A)负级数反应　　(B)一级反应

(C)零级反应　　(D)二级反应

20. 某同位素进行 β 放射，经 14 d 后，同位素活性降低 6.85%。此同位素的半衰期为

(A) 3.6 d　　(B) 270.8 d

(C) 135.9 d　　(D) 7.2 d

二、填空题

1. 链反应的三个基本环节是：(1)__________；(2)__________；(3)__________。

2. 正反应放热的对峙反应的特征是__________；连串反应的特征是__________。

3. 阿伦尼乌斯活化能的物理意义是__________；能垒是指__________；指前因子的物理意义是__________；概率因子的物理意义是__________；阿伦尼乌斯公式中玻兹曼因子的物理意义是____________________。

4. 动力学方程的线性关系规律为：

零级反应____________________具有线性关系；

一级反应____________________具有线性关系；

二级反应，若 $a=b$ ____________________具有线性关系；

起始浓度相等的 n 级反应____________________具有线性关系。

5. 动力学方程的半衰期规律为：

零级反应 $t_{1/2}$ 与反应物起始浓度 a ________________；

一级反应 $t_{1/2}$ 与反应物起始浓度 a ________________；

浓度相等的二级反应 $t_{1/2}$ 与反应物起始浓度 a ________________；

对于任意级数反应 $t_{1/2}$ 与反应物起始浓度 a 的关系为________________。

6. 速率常数的单位：

零级反应为________________；一级反应为________________；

二级反应为________________；n 级反应为________________。

7. 若对峙反应吸热，升温对正反应____________；若对峙反应放热，升温对正反应____________。(填"有利"或"不利")

8. 对于平行反应，要改变产物浓度的比值，可利用____________________；若两反应活化能相差较大，升高温度对活化能大的反应________________(填"有利"或"不利")。

9. 对于连串反应，若 $E_1>E_2$，升高温度________________于提高中间产物的选择性(填"有利"或"不利")。

10. 化学振荡的必要条件是________________________。

三、计算题

1. (1)某反应在 15 ℃时的速率常数为 $34.40\times10^{-3}\ \mathrm{L\cdot mol^{-1}\cdot S^{-1}}$，在 40 ℃时的速率常数为 $189.9\times10^{-3}\ \mathrm{L\cdot mol^{-1}\cdot s^{-1}}$。求该反应的活化能，并计算 25 ℃时的速率常数。

(2)已知某总反应的速率常数 k 与基元反应的速率常数 k_1，k_2，k_3，k_4 的关系为

$$k = k_2\left(\frac{k_1 k_3}{k_4}\right)^{1/2}$$

试推出总包反应的活化能与基元反应活化能的关系。

2. 某药物的分解为一级反应，速率常数与温度的关系为：

$$\ln(k/\mathrm{h}^{-1}) = -\frac{8\ 938}{T/\mathrm{K}} + 20.400$$

(1)求 30 ℃时的速率常数；

(2)若此药物分解 30% 即无效，问在 30 ℃保存，有效期为多少？

(3)欲使有效期延长到 2 年以上，保存温度不能超过多少？

3. 乙醚热分解反应 $(C_2H_5)_2O \longrightarrow CH_3CHO + C_2H_6$ 的热机理为：

$$(C_2H_5)_2O \longrightarrow CH_3\cdot + C_2H_5OCH_2\cdot$$

$$CH_3\cdot + (C_2H_5)_2O \longrightarrow C_2H_6 + C_2H_5OCH_2\cdot$$

$$C_2H_5OCH_2\cdot \longrightarrow CH_3\cdot + CH_3CHO$$

$$CH_3\cdot + C_2H_5OCH_2\cdot \longrightarrow (C_2H_5)_2O$$

设 $CH_3\cdot$ 和 $C_2H_5OCH_2\cdot$ 处于稳定态，试建立总包反应的动力学方程。

4. 反应

$$C_6H_5COCH_2Br + C_5H_5N \longrightarrow (C_6H_5COCH_2NC_5H_5)^+ + Br^-$$

在甲醇溶剂中进行，已知反应物的初浓度均为 0.038 5 mol · L^{-1}，35 ℃时用一个电导池浸入溶液中测得溶液的电阻 R 与时间 t 的关系如下：

t/min	0	53	110	153	∞
R/Ω	78 190	9 200	5 100	3 958	801

已知该反应为二级反应，求速率常数。

5. 把 PH_3 引入一个体积稳定的容器中，$PH_3(g)$ 即分解为 $P_4(g)$ 和 $H_2(g)$。在 956 K 时，测得总压 p 与时间 t 的关系如下：

t/s	0	58	108	∞
p/kPa	35.00	36.34	36.67	36.84

$t = \infty$ 时，PH_3 完全分解为 P_4 和 H_2。设气体服从理想气体状态方程。

(1)试推出 PH_3 的浓度与总压的关系，并求 $t=0$ 时 PH_3 的浓度。

(2)用积分法确定该反应是一级还是二级反应，并求反应速率常数。

6. 用温度突跃技术测量水的离解反应

$$H_2O \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} H^+ + OH^-$$

在 298 K 时的弛豫时间为 3.7×10^{-5} s，已知该反应为 1 ~ 2 级对峙反应，试求 k_1 和 k_2。

1.3 微观反应动力学

微观反应动力学，也叫分子反应动态学。它主要研究分子与分子(或原子与原子)间的反应规律，揭示化学反应所经历的微观历程。它建立在分子运动论和结构化学尤其是量子力学的基础之上。微观反应动力学的研究，不但促进了化学动力学理论的发展，而且对应用研究也有一定的指导意义。近40多年来，由于激光、分子束等实验技术的飞速发展，计算机的广泛应用以及反应速率理论研究的逐步深入，为微观反应动力学的发展，提供了良好的实验条件和一定的理论基础。

1.3.1 反应速率理论

在反应速率理论的发展中，先后形成了碰撞理论、过渡态理论和单分子反应理论等动力学基本理论。每种理论都有自己的模型，再引入若干假设，然后导出计算宏观反应速率常数的公式。

1. 碰撞理论

(1)与碰撞理论有关的气体分子运动论的一些结论

首先介绍几个概念如下。

气体分子运动的平均速度$\bar{v}$：所谓平均速度是指大量气体分子速度的算术平均值。

$$\bar{v}=\frac{1}{N}\sum_{i=1}^{N}v=\sqrt{\frac{8kT}{\pi m}}=\sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} \tag{1.3.1}$$

式中，m是分子的质量；T是气体的温度；k是Boltzmann常数；M是分子的摩尔质量。

分子的相对速度u_r：其意义是两个分子以平均速度运动，与假定一个分子不动，另一个分子以相对速度u_r运动的效果是一样的。

$$u_r=\sqrt{\frac{8RT}{\pi\mu}} \tag{1.3.2}$$

式中，R是气体常数，$R = Lk$，L是阿伏伽德罗常数，k是Boltzmann常数；μ是折合质量，$\mu = M_A \cdot M_B/(M_A+M_B)$，单位$kg \cdot mol^{-1}$。

有效碰撞直径d_{AB}：两个分子相互碰撞时，两个分子的质心所能达到的最小距离。

$$d_{AB}=\frac{d_A+d_B}{2} \tag{1.3.3}$$

式中，d_A和d_B分别叫做分子的有效直径。

不同分子的互碰频率Z_{AB}：

$$Z_{AB}=\pi d_{AB}^2\frac{N_A}{V}\frac{N_B}{V}u_r \tag{1.3.4}$$

相同分子的互碰频率Z_{AA}：

$$Z_{AA}=\frac{1}{2}\pi d_{AA}^2\left(\frac{N_A}{V}\right)^2u_r \tag{1.3.5}$$

式(1.3.4)、(1.3.5)中，$\frac{N_A}{V}$、$\frac{N_B}{V}$分别为单位体积内A和B分子数，单位为m^{-3}。

若单位体积的分子数用 mol · m^{-3}表示，则

$$Z_{AB}=\pi d_{AB}^2 L^2\sqrt{\frac{8RT}{\pi\mu}}[A][B] \tag{1.3.6}$$

$$Z_{AA}=2\pi d_{AA}^2 L^2\sqrt{\frac{RT}{\pi M_A}}[A]^2 \tag{1.3.7}$$

式中，Z_{AB}、Z_{AA}分别为单位时间、单位体积内所有运动着的 A、B 分子，A、A 分子相碰的总次数，单位为 m^{-3} · s^{-1}。

有效碰撞分数

由 Maxwell 速度分布定律以及由它所得出的能量分布公式可知，能量在 dE 区间内的分子数为

$$\frac{1}{RT}\exp(-E/RT)\mathrm{d}E \tag{1.3.8}$$

由此可知能量大于 E_c 的分子 N^* 所占的分数，即有效碰撞分数为

$$q=\exp(-E_c/RT) \tag{1.3.9}$$

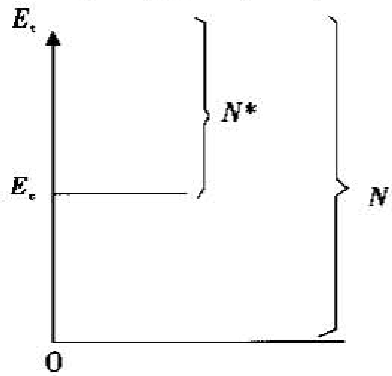


图 1.3.1　q 的意义

因此有效碰撞分数就是 Boltzmann 因子 $\exp(-E_c/RT)$，这表明平衡态的 Boltzmann 分布定律对反应系统仍然适用。

碰撞理论要点

①反应物分子只有碰撞才能发生反应；

②只有那些激烈碰撞才属于反应碰撞，反应碰撞只占全部碰撞的一部分，即 Z_{AB}中只有一部分是能发生反应的有效碰撞。令 q 代表有效碰撞在 Z_{AB}中所占的分数，则

$$r=\frac{Z_{AB}}{L}\cdot q \tag{1.3.10}$$

式中，r 的单位为 mol · m^{-3} · s^{-1}；L 为 Avogadro 常数。

③分子是无结构的硬球。

(2) 碰撞理论的基本概念

碰撞参数 b：用来描述两个硬球的接近程度。通过 A、B 分子质心分别作与相对速度 u_r的平行线，平行线之间的距离定义为 b，如 1.3.2 所示。

$$b=d_{AB}\sin\theta \tag{1.3.11}$$

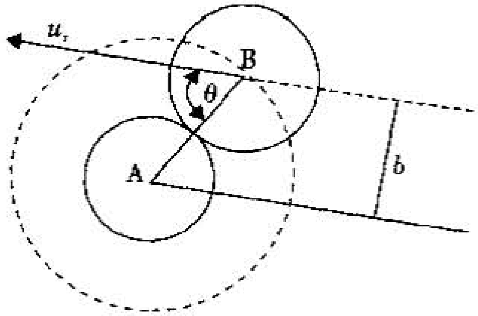


图 1.3.2 硬球碰撞模型示意图

式中，d_{AB} 意义见式(1.3.3)，θ 为相对速度与连心线 AB(即 d_{AB})之间的夹角。

碰撞截面 σ：定义为

$$\sigma = \pi d_{AB}^2 \tag{1.3.12}$$

凡两个分子的质心落在这个平面内时都有可能发生碰撞。

阈能 ε_c：即碰撞理论活化能。只有相对平动能在质心连心线上的分量 ε_c' 超过某一临界值 ε_c 的碰撞才是有效的，ε_c 称为阈能。$\varepsilon_c' \geqslant \varepsilon_c$ 是发生反应的必要条件，ε_c 与 T 无关。

$$\begin{aligned}\varepsilon_r' &= \frac{1}{2}\mu(u_r\cos\theta)^2 \\ &= \frac{1}{2}\mu u_r^2(1-\sin^2\theta) \\ &= \varepsilon_r\left(1-\frac{b^2}{d_{AB}^2}\right)\end{aligned} \tag{1.3.13}$$

由上式可知，当碰撞参数 b 等于某一值 b_r 时，它正好使相对动能 ε_r 在连心线上的分量 ε_r 等于 ε_c，即

$$\varepsilon_r\left(1-\frac{b_r^2}{d_{AB}^2}\right) = \varepsilon_c$$

或

$$b_r^2 = d_{AB}^2\left(1-\frac{\varepsilon_c}{\varepsilon_r}\right) \tag{1.3.14}$$

反应截面 σ_r：定义为

$$\sigma_r = \pi b_r^2 = \pi d_{AB}^2\left(1-\frac{\varepsilon_c}{\varepsilon_r}\right) \tag{1.3.15}$$

σ_r 是相对平动能 ε_r 的函数，当 ε_c 值一定时，凡是碰撞参数 $b \leqslant b_r$ 的所有碰撞都是有效的。据此，当 $\varepsilon_r \leqslant \varepsilon_c$ 时，$\sigma_r = 0$；当 $\varepsilon_r > \varepsilon_c$ 时，σ_r 的值随 ε_r 的增加而增加。又因为 $\varepsilon_r = \frac{1}{2}\mu u_r^2$，故 σ_r 也是 u_r 的函数，

$$\sigma_r(u_r) = \pi d_{AB}^2\left(1-\frac{2\varepsilon_c}{\mu u_r^2}\right) \tag{1.3.16}$$

(3)碰撞理论速率常数表达式

碰撞理论以两个硬球碰撞为模型，借助于气体分子运动论，把气相中的双分子反应看作是两个分子激烈碰撞的结果，从而导出了宏观反应速率常数计算公式

$$k_{sct}(T)=\pi d_{AB}^2 L\sqrt{\frac{8RT}{\pi\mu}}\exp\left(-\frac{E_c}{RT}\right) \tag{1.3.17}$$

$$k_{sct}(T)=2\pi d_{AA}^2 L\sqrt{\frac{RT}{\pi M_A}}\exp\left(-\frac{E_c}{RT}\right) \tag{1.3.18}$$

式(1.3.17)、(1.3.18)分别为不同分子和相同分子的速率常数表达式。E_c为碰撞理论活化能，实验上不可测，若用可测量阿氏活化能E_a代替E_c，则碰撞理论速率常数表达式(1.3.17)可改写为

$$k_{sct}(T)=PL\pi d_{AB}^2\sqrt{\frac{8RTe}{\pi\mu}}\exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \tag{1.3.19}$$

式中，P为校正因子。E_a与E_c的关系为

$$E_c=E_a-\frac{1}{2}RT \tag{1.3.20}$$

(4)碰撞理论的成功和不足之处

将式(1.3.19)与Arrhenuis经验式

$$k=Ae^{-\frac{E_a}{RT}}$$

对比，得

$$A=PL\pi d_{AB}^2\sqrt{\frac{8RTe}{\pi\mu}}$$

可进一步改写为

$$A=\frac{p\sqrt{e}}{L}\left[L^2\pi d_{AB}^2\sqrt{\frac{8RT}{\pi\mu}}\right] \tag{1.3.21}$$

上式中的$\left[L^2\pi d_{AB}^2\sqrt{\frac{8RT}{\pi\mu}}\right]$在数值上恰等于$\overline{N_A}=\overline{N_B}=6.023\times10^{23}\ m^{-3}$时的分子碰撞频率$Z_{AB}=\pi d_{AB}^2\frac{N_A}{V}\frac{N_B}{V}\sqrt{\frac{8RT}{\pi\mu}}$，即气体浓度$c_A$、$c_B$均为1 mol · m^{-3}时的碰撞频率，表明指前因子与单位浓度时的碰撞频率有关，所以A也称频率因子。这样碰撞理论不仅指明Arrhenius公式中的A应与T有关，而且解释了A的物理意义。

另外，式(1.3.19)与式(1.3.10)相比，有效碰撞在Z_{AB}中所占的分数$q=\exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$，$\exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$叫做玻兹曼因子，与平衡态的玻兹曼分部定律具有相同的意义：对于平衡态，$\exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$表示能量在$E_a$以上的分子占总分子的分数；对于反应系统，$\exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$则表示，相对平动能大于$E_a$的有效碰撞占总的碰撞的分数。

因而碰撞理论的成功之处在于，它不但描绘了一幅虽然粗糙但十分明确的反应图像，对于比较简单的反应，计算值和实验值也相符，因而解释了一些实验事实，而且给出了Arrhenius公式中指前因子和指数项较明确的物理意义。

碰撞理论的不足之处在于有两个问题没有解决：一是无法从理论上给出E_c的值。这

是由于硬球模型过于简单,不考虑分子的内部结构,因而不可能得出与价电子相互作用有关的反应所需要能量的临界值,所以在计算中不得不用 E_a 代替 E_c,这样使得由它得到的速率公式降为一个半经验公式。

另一个是无法解释和预测一个反应的 P。P 的取值可从 1 到 10^{-9},P 对 1 的偏离代表了碰撞理论的假设所引起的全部误差。P 值小于 1,表明以玻兹曼分部定律为依据算出的有效碰撞分数大于实际的有效碰撞分数,即有些能量高于 E_c 的碰撞实际上并未发生反应。这种情况下,显然不是由于能量不够,很可能是由于分子碰撞时在空间相互取向不合适或位阻效应而引起的,所以 P 常叫做方位因子。由于碰撞理论不考虑分子的结构,就无法说明分子碰撞的合适取向,从而不能解决 P 的量级。

还应该说明的是,碰撞理论是元反应速率理论。鉴于多数反应的机理并不清楚,严格说,用碰撞理论来处理一些实际上具有复杂机理的反应是没有意义的。

2. 过渡状态理论

过渡状态理论又称活化配合物理论或绝对反应速率理论,由 Eyring 等人在 1935 年及以后逐步创立,主要建立在热力学、统计热力学和量子化学的基础之上,其模型是势能面。

(1)势能面和反应坐标

根据反应物分子和生成物分子的核间距不同,则势能值不同,这许许多多势能点在空间构成了高低不平的曲面,称为势能面。反应物分子随着距离的不断接近,势能不断升高,然后形成活化配合物,处在势能面的马鞍点上。马鞍点的势能与稳定的反应物或生成物相比是最高点,与离解成原子间的势能相比又是最低点。

反应坐标即势能面上的一条由反应物变为产物的耗能最少的途径。

(2)过渡状态理论简介

过渡状态理论将任意基元反应 R ⟶P 的全过程记作

$$A + BC \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} M^{\neq} \xrightarrow{k_{\neq}} P \qquad (1.3.22)$$

$M^{\neq}$ 是过渡状态,把 $M^{\neq}$ 看作一种分子,称活化配合物。过渡状态理论认为:①不论对正反应或逆反应,$M^{\neq}$ 都是一个不折回点。意即反应物一旦达到 $M^{\neq}$ 就一定会分解为产物 P,而逆反应中 P 一旦达到 $M^{\neq}$ 就一定会分解为反应物 R;② $k_{\neq}$ 步是 $M^{\neq}$ 分解为产物的过程,由于 $M^{\neq}$ 的特殊构型,其中待分解的那个键只要振动一次即可断裂,$k_{\neq}$ 是决速步;③ k_1 和 k_{-1} 可维持平衡,平衡常数为 $K_c^{\neq}$。所以只要用热力学或统计热力学方法求出 $K_c^{\neq}$,从而可求出活化配合物分解成产物的速率常数,这也就是整个反应的速率常数。

(3)过渡态理论速率常数表达式

$$k = \nu K_c^{\neq} = \frac{k_B T}{h} K_c^{\neq} \qquad (1.3.23)$$

式中,k_B 是 Bltzmann 常数;h 是 Planck 常数;$\frac{k_B T}{h}$ 是普适常数,单位为 s^{-1},在常温下其数量级为 $10^{13}\ s^{-1}$。

用统计热力学方法计算速率常数:

$$K_c^{\neq} = \frac{[M^{\neq}]}{[A][BC]} = \frac{q^{\neq}}{q_A q_{BC}} = \frac{f^{\neq}}{f_A f_{BC}} \exp\left(-\frac{E_0}{RT}\right) \qquad (1.3.24)$$

式中，q 是不包括体积项 V 的分子配分函数；f 是不包括体积项 V 和零点能的分子配分函数；E_0 是活化配合物的零点能与反应物零点能之差值。

$$k=\frac{k_B T}{h}\frac{f_{\neq}}{\prod_B f_B}\exp\left(-\frac{E_0}{RT}\right) \tag{1.3.25}$$

式中，$f_{\neq}$ 为活化配合物的全配分函数，其振动自由度为 $3n-3$（平动自由度）-3（转动自由度，若为双原子分子或线性多原子分子则减2）-1（用于配合物分解的振动自由度），即振动自由度比相应的普通分子少1。$\prod_B f_B$ 表示所有反应物种 B 的配分函数 f_B 的连乘积。上述计算只要知道分子的一些基本物理性质如质量、核间距、振动频率等等就可进行，所以该理论又称为绝对反应速率理论。

用热力学方法计算速率常数：

$$K_c^{\neq}=(c^0)^{1-n}\exp\left[\frac{-\Delta_r^{\neq}G_m^0(c^0)}{RT}\right] \tag{1.3.26}$$

$$k=\frac{k_B T}{h}(c^0)^{1-n}\exp\left[\frac{\Delta_r^{\neq}S_m^0(c^0)}{R}\right]\exp\left[\frac{-\Delta_r^{\neq}H_m^0(c^0)}{RT}\right] \tag{1.3.27}$$

式中，$\Delta_r^{\neq}S_m^0(c^0)$、$\Delta_r^{\neq}H_m^0(c^0)$ 分别为各物质用浓度表示时的标准摩尔活化熵和标准摩尔活化焓；n 为气态反应物的系数之和。用阿氏活化能 E_a 代替 $\Delta_r^{\neq}H_m^0(c^0)$，若 $n=2$ 则有

$$k=\frac{k_B T}{h}e^2(c^0)^{-1}\exp\left[\frac{\Delta_r^{\neq}S_m^0(c^0)}{R}\right]\exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \tag{1.3.28}$$

（4）过渡状态理论评价

将式（1.3.28）与碰撞理论式（1.3.19）对比，则

$$PL\pi d_{AB}^2\sqrt{\frac{8RTe}{\pi\mu}}=\frac{k_B T}{h}e^2(c^0)^{-1}\exp\left[\frac{\Delta_r^{\neq}S_m^0(c^0)}{R}\right] \tag{1.3.29}$$

实际计算结果表明，对许多双分子气相反应，上式左端的 $L\pi d_{AB}^2\sqrt{\frac{8RTe}{\pi\mu}}$ 与右端的 $\frac{k_B T}{h}e^2(c^0)^{-1}$ 有大致相同的数量级，因此，P 与 $\exp\left[\frac{\Delta_r^{\neq}S_m^0(c^0)}{R}\right]$ 数值相当，即

$$P=\exp\left(\frac{\Delta_r^{\neq}S_m^0(c^0)}{R}\right) \tag{1.3.30}$$

上式说明方位因子 P 与活化熵有关。两个气体分子形成活化配合物，类似于聚合或化合，$\Delta_r^{\neq}S_m^0$ 一般为负值，因此相对减少了 $M^{\neq}$ 形成的机会，而降低了生成物的速率。这样，过渡状态理论较好地解释了碰撞理论中的因子 P。

但是对于比较复杂的反应体系，量子化学对多质点体系能量计算尚有困难，活化配合物的几何构型也不易确定，另外活化配合物与反应物达成平衡等假设有的还不其合理，所以还须进一步寻找各种因素与反应速率之间的定量关系，使理论更趋完善。

综上可知，碰撞理论能揭示 Arrhenius 公式中的指前因子与碰撞频率密切相关，能解释作为经验公式的 Arrhenius 公式成立的原因，因此，碰撞理论比 Arrhenius 公式前进了一步；而过渡状态理论因克服了碰撞理论中把分子看做无结构、无内部运动的硬球的缺点，正确地考虑了分子的内部结构与运动，因此能较正确地估算并解释碰撞理论中的因子 P。

可以认为过渡状态理论比碰撞理论又前进了一步。两个速率理论虽然都有很大的局限性，其本身也还有许多问题没有解决，但它们为从理论上最终较好地解决反应速率奠定了基础。

5. E_c、E_b、E_0、$\Delta_r^{\neq} H_m^0$、$\Delta_r^{\neq} S_m^0$ 与 E_a和指前因子 A 之间的关系

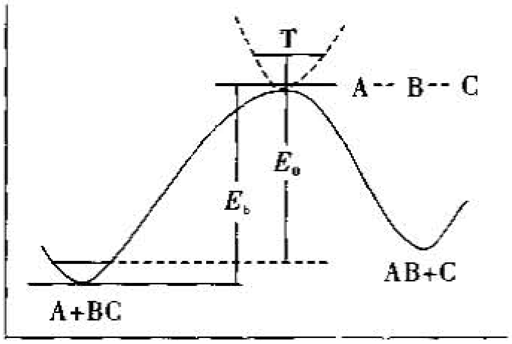


图 1.3.3　势能剖面图

E_a：经验活化能，阿氏活化能；

A：阿伦尼乌斯公式中的指前因子；

E_c：碰撞理论活化能，阈能；

E_0：活化配合物的零点能与反应物的零点能之间的差值；

E_b：反应物形成活化配合物时所必须翻越的势能垒。

$$E_a = E_c + \frac{1}{2}RT$$

$$E_0 = E_b + \left[\frac{1}{2}h\nu_0^{\neq} - \frac{1}{2}h\nu_0(\text{反应物})\right]L \tag{1.3.31}$$

$$E_a = E_0 + mRT \tag{1.3.32}$$

式中，m 包含了普适常数项中及配分函数项中所有与 T 有关的因子，对一定的反应体系 m 有定值。

对凝聚相反应体系

$$E_a = \Delta_r^{\neq} H_m^0 + RT \tag{1.3.33}$$

对理想气体反应体系

$$E_a = \Delta_r^{\neq} H_m^0 + nRT \tag{1.3.34}$$

式中，n 为气态反应物系数之和。

因此 E_a 和 $\Delta_r^{\neq} H_m^0$ 可看做近似相等。

$$A = \frac{k_B T}{h} e^n (c^0)^{1-n} \exp\left[\frac{\Delta_r^{\neq} S_m^0(c^0)}{R}\right] \tag{1.3.35}$$

A 与过渡态的熵变有关。

3. **单分子反应理论**

单分子反应理论接受了碰撞理论和过渡态理论的某些观点，对单分子反应中的不同反应级数等作了比较合理的解释。认为单分子反应是经过相同分子间的碰撞而达到活化状态，获得足够能量的活化分子需要一个分子内部能量的传递过程，以便把能量集中到要

破裂的键上去。根据这种基本观点，利用稳态近似导出了单分子反应的速率方程。解释了某些气相反应在高压下表现为一级，低压下表现为二级。这个结论已为某些实验所证实。

(1) Lindemann 理论

Lindemann 理论认为在碰撞之后与进行反应之前出现一段停滞时间。此时，活化分子可能进行反应，也可能消活化而再变成普通分子。这种活化与消活化之间有一个平衡存在。

对于总反应为　$A \longrightarrow P$

具体步骤为　$(1)\ A + A \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} A^*$

$(2)\ A^* \xrightarrow{k_2} P$

林德曼单分子反应理论所推出的结果为

$$r = \frac{d[P]}{dt} = k_2[A^*] = \frac{k_1 k_2 [A]^2}{k_{-1}[A] + k_2} \tag{1.3.36}$$

当 A^* 变为产物的速率远大于 A^* 的消活化速率时，即 $k_2 \gg k_{-1}[A]$，则上式可近似为

$$r = k_1[A]^2$$

反应表现为二级反应。

反之，当 A^* 变为产物的速率远小于 A^* 的消活化速率时，即 $k_2 \ll k_{-1}[A]$，则上式可近似为

$$r = \frac{k_2 k_1}{k_{-1}}[A] = k[A]$$

反应表现为一级反应。

对于某些气相反应，在高压下[A]值很大，分子的互碰机会多，消活化速率较快，则反应表现为一级。同一反应，若使之在低压下进行，由于碰撞而消活的机会较少，相对而言，活化分子分解为产物的速率大，所以反应表现为二级。

(2) RRKM 理论

RRKM 理论把 Lindemann 理论修正为：

①$A + A \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\longrightarrow}} A^*$

②$A^* \xrightarrow{k_2(E^*)} A^{\neq} \xrightarrow{k^{\neq}} P$

A^* 是 A 与 A 碰撞而获得多余能量($E^* > E_b$)的富能分子，A^* 要转变成产物，首先必须转变为过渡态构型 $A^{\neq}$，并消耗一部分能量用来克服势能垒 E_b。Lindemann 理论中所提及的碰撞之后与进行反应之前出现的停滞时间就相当于 A^* 向 $A^{\neq}$ 的转变过程。

RRKM 理论的核心是计算 k_2 的值，该理论认为 k_2 的值是 E^* 的函数，A^* 所获得的能量 E^* 越大，反应速率也越大，即当 $E^* < E_b$，$k_2 = 0$；$E^* > E_b$；$k_2 = k_2(E^*)$，当反应(2)达到稳定态时

$$\frac{d[A^*]}{dt} = k_2(E^*)[A^*] - k^{\neq}[A^{\neq}] = 0$$

则
$$k_2(E^*)=\frac{k^{\neq}[A^{\neq}]}{[A^*]} \tag{1.3.37}$$

式(1.3.37)是RRKM理论用统计热力学计算$k_2(E^*)$的出发点，获得了与实验值符合较好的结果。

1.3.2 微观可逆性原理及其推论

微观可逆性原理是力学中的一个原理，它来源于经典的和量子的力学方程。在力学方程中若把时间变量t用$-t$代替，同时速度v用$-v$代替，则力学方程不变，这称作力学方程的时间反演对称性。时间反演对称性意味着力学过程是可逆的。这里的"可逆"不是热力学上的含义，而是指过程可以逆转。即对于每一个力学过程，例如分子的碰撞，存在着一个完全逆转的过程，在逆过程中系统经历正过程中的所有状态，不过运动方向恰好相反，这好像一部电影倒过来放映。

从力学角度看，基元反应是反应物分子的一次碰撞行为，因而它服从力学定律。把微观可逆性原理应用于基元反应，可以叙述为：一个基元反应的逆反应也必是基元反应，而且正反应和逆反应通过相同的过渡态。这就是化学动力学中微观可逆性原理的表述，其中的"过渡态"是指过程中间系统所经历的所有状态。

微观可逆性原理具有以下两个推论：

对基元反应

$$A+B\underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}}P$$

推论1：正逆反应的速率常数之比k_1/k_{-1}与标准平衡常数K_c^0成正比，对液相反应比例系数为$(c^0)^{\sum_B \nu_B}$，对气相反应比例系数为$(p^0/RT)^{\sum_B \nu_B}$。

推论2：正逆反应的活化能之差等于反应热。

对于气相反应

$$E_1-E_2=\Delta_r H_m^0$$

对于液相反应

$$E_1-E_2=\Delta_r U_m^0\approx\Delta_r H_m^0$$

1.3.3 分子的能态及态-态反应

1. 分子的能态

分子的各种能级大小以转动为最小，其次是振动、电子、核依次增大。当基态分子吸收能量(如光子)就被激发，激发转动、振动能级所需的能量较小，但分子处于转动或振动激发态时仍不会发生化学变化。只有用较高的能量，使分子出现电子激发态时，化学反应才有可能在这些电子激发态中进行。

当处于基态S_0的电子被激发时，有两种情况：激发S态中两电子自旋反平行，仍属S态，称为单重态；当激发S态中两电子自旋平行，由于电子总自旋角动量在磁场方向有三个不同的分量，故称为激发三重态。在电子被激发的同时，振动、转动也被激发。若受激分子处于很高的振动能级，则受激分子可发生离解、异构化或与其他分子发生变化。

原则上每一个激发态都可以通过发射光子降低自身能量而退活化到基态。激发分子的退活化过程有很多途径，主要分辐射跃迁、无辐射跃迁和分子间传能等三种。前两种衰减方式是分子内部的传能过程，第三种则是分子间的传能过程。辐射跃迁可以发射荧光和磷光。无辐射跃迁分为内部转变、系间窜跃和振动弛豫。

激发态分子也可以通过分子与分子自身碰撞或与溶剂、杂质之间的碰撞，放出能量（热），导致失活，这种过程称为猝灭。

2. 态－态反应

所谓态－态反应是指从确定能态的反应物到确定能态的生成物的反应特征。如从量子态 i 的 A 和量子态 j 的 BC 发生反应生成量子态分别为 m 和 n 的 AB 和 C，可表示为

$$A(i) + BC(j) = AB(m) + C(n)$$

微观动力学中，需要知道特定的态与态之间的反应，这在宏观动力学实验中是办不到的，因为在通常条件下，反应物和产物的能态并不单一，而是大量分子的平均行为，呈玻兹曼平衡分布。为了选择分子的某一特定量子态，需要一些特殊的装置，目前主要有交叉分子束、红外化学发光和激光诱导荧光三种，同时对于产物能态也需要用特殊的监测器进行检测分析。如电子轰击式电离四极质谱仪及速度分析器常用来测量分子束反应产物的角分布、平动能分布及分子内部的能量分布，红外光谱可以得到产物的转动能、振动能以及平动能之间的相对分布，荧光光谱可以确定产物分子在振动能级的初始分布情况。

在分子束实验中，主要测量的是产物分子的角度分布和速度分布，从而确定是直接反应碰撞和形成配合物的碰撞；根据抢夺模型、回弹模型或各向同性散射，可以确定是鱼叉机理或形成配合物机理，从而获得经典动力学实验不能得到的关于基元反应的微观反应历程的信息。

1.3.4　反应机理的推测

反应机理的推测属于微观动力学范畴。它是从分子水平上研究分子的一次碰撞行为中的变化，研究基元反应的微观历程，研究一个总包反应中包含有多少个基元步骤。每一个基元反应都遵从质量作用定律，利用稳态近似、速控步和平衡假设等，由反应机理可以推导出一个反应的总包速率方程。速率方程本质上取决于反应机理，是微观机理的宏观表现。因此由反应机理推导出的速率方程必须与由实验得到的相一致，反应机理的推测涉及宏观动力学。要从更高层次上了解化学反应的规律，掌握各种化学反应其速率方程千差万别的内在原因，就必须研究反应机理。如能正确地掌握了一个反应的机理，就会对更有效的控制化学反应速率提出指导性意见。

正确地推测反应机理，与许多新的实验技术以及有关物质结构的知识密切相关。到目前为止，人们对反应机理的认识还十分肤浅，这里只简单介绍推测反应机理的一般步骤。一般来说，可分为准备工作和反应机理的推测两个阶段。

1. 准备工作

(1)实验确定反应的速率方程

首先查阅资料和文献，了解前人在反应机理方面所做的工作。在此基础上开展实验工作，确定反应的速率方程，获得全面的动力学参数。主要是确定反应级数 n 和速率系数

k；研究速率常数随温度的变化关系，确定反应的表观活化能 E_a，指前因子 A。这是最基本的准备工作，即搞清反应的宏观规律。

（2）获得尽可能多的有关反应的微观信息

为了给拟定机理提供更详尽的资料，还要有目的、有计划地进行化学分析和仪器分析实验，主要目的是获得一些与反应机理本身有直接关系的信息，一般包括以下几个方面。

①通过各种方法，如化学分析、吸收光谱、顺磁、纸上色层、质谱、极谱、电泳等手段，以检测反应过程中可能出现的中间产物。应该指出，即使通过大量的实验工作，也难以发现所有的中间产物。

②利用示踪原子技术判断反应过程中部分化学键的断裂位置。

③向反应系统中加入少量 NO 等具有未成对电子的、易于捕获自由基的物质，观察反应速率是否下降，以判断反应是否是链反应。

④判断反应是否由于光照而引起的，并确定所用光的频率以及这种频率的光能够破坏的是什么化学键。

通过以上准备工作，掌握了反应的宏观特征，同时获得了部分微观的信息，为推测反应机理提供了依据。

2. 反应机理的推测

在 1.2.2 中，已经给出几种具有特殊机理的复合反应，总结了对峙反应、平行反应和连续反应等几种典型的复杂反应的动力学特征。由于它们的机理都不很复杂，所列出的速率方程都能够严格求解，但对于许多机理比较复杂的反应，机理中会出现许多中间产物，例如链反应，要对它们进行动力学处理，就要列出许多个微分方程。从数学上严格求解许多联立的微分方程，从而求出反应过程中出现时的各个物质的浓度，是十分困难的，甚至是不可能的。为了由较复杂的机理推导出反应的速率方程，动力学中常采用两种近似方法，分别称为稳态假设和平衡假设。用这两种方法能够以解代数方程代替解微分方程，从而极简单地求出许多中间产物的浓度的近似值。下面分别介绍稳态假设和平衡假设的内容，以及如何利用它们由反应机理推导速率方程。

（1）稳态假设

对于连续反应

$$\underset{x}{\mathrm{A}} \xrightarrow{k_1} \underset{y}{\mathrm{B}} \xrightarrow{k_2} \underset{z}{\mathrm{C}}$$

我们已经知道，在 k_1 与 k_2 可比较时，中间产物的浓度在反应过程中有极大值

$$y_{\max} = a\left(\frac{k_1}{k_2}\right)^{k_2/(k_2-k_1)}$$

设想在 k_1 不变的情况下 k_2 逐渐增增大，即第二步反应逐渐加快，表明 B 的活性增加。当 $k_2 \gg k_1$ 时，B 为高活性中间产物，此时上式变为

$$y_{\max} \approx a\left(\frac{k_1}{k_2}\right) \tag{1.3.38}$$

由于其中 $(k_1/k_2) \ll 1$，所以此式表明，对高活性中间产物，浓度极大值 $y_{\max}$ 微不足道，即 y

$-t$ 曲线变化平缓。图 1.3.4 是 $k_1/k_2=5$ 和 $k_1/k_2=1/10$ 时连续反应的浓度－时间曲线。由图可以看出，$k_1/k_2=1/10$ 时的 $y-t$ 曲线比 $k_1/k_2=5$ 时平缓得多。

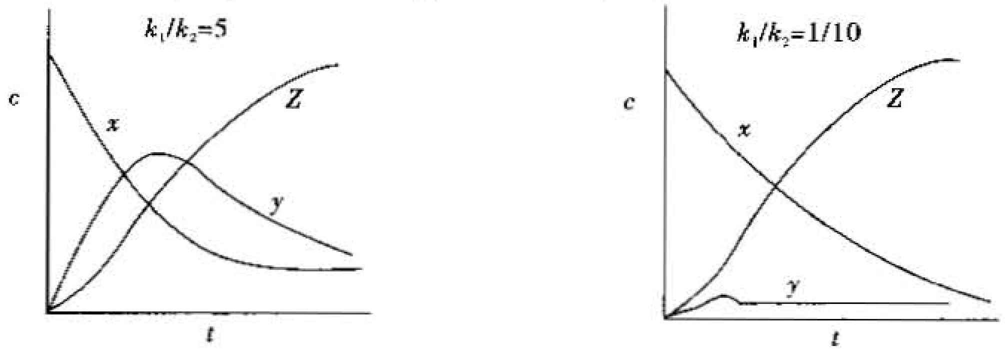


图 1.3.4　k_1/k_2 值对连续反应浓度－时间曲线的影响

在 $k_2 \gg k_1$ 时 $y-t$ 曲线变化平缓，表明连续反应中高活性中间产物的浓度随时间变化缓慢。对于任意情况下连续反应 $A \longrightarrow B \longrightarrow C$ 中变化率 dy/dt 与时间的关系

$$\frac{dy}{dt}=k_1 a\exp(-k_1 t)-\frac{k_2 k_1 a}{k_2-k_1}[\exp(-k_1 t)-\exp(-k_2 t)] \tag{1.3.39}$$

若 $k_2 \gg k_1$，则 $k_2-k_1 \approx k_2$，$\exp(-k_1 t)-\exp(-k_2 t) \approx \exp(-k_1 t)$，所以，

$$\frac{dy}{dt} \approx k_1 a\exp(-k_1 t)-k_1 a\exp(-k_1 t)$$

即

$$\frac{dy}{dt} \approx 0 \tag{1.3.40}$$

此结果的意义是：高活性中间产物的浓度近似不随时间变化，但这并不是说中间产物的浓度是常数，例如反应刚开始 B 必逐渐增加。另外，在整个反应过程中反应物浓度因消耗逐渐减少，产物浓度逐渐增加，显然 y 和 dy/dt 也随时间 t 变化。所以在 $k_2 \gg k_1$ 时，第二个反应比第一个快得多，由第一个反应产生的 B 能被第二个反应及时地消耗掉，因而在反应过程中 y 始终很小，相对于 x 和 z 而言，其值微乎其微，所以 y 随时间的变化幅度就十分微小了。从以上分析可知，"当反应达稳定之后，高活性中间产物的浓度不随时间而变"，这种说法只是一种近似，或一种假设，所以称为稳态假设。

对于许多机理复杂的反应，例如直链反应，从整体看类似于连续反应，有时也称为复杂连续反应，其中的高活性中间产物（例如自由基）也服从稳态假设。但应指出，像爆炸这样的反应，由于在系统中根本就不存在稳态，所以不能对这种反应使用稳态假设。

稳态假设为由复杂机理推导速率方程提供了一种可行的方法，对复合反应的动力学处理具有重大意义。

例 7. 已知气相合成反应 $H_2+Cl_2 \longrightarrow 2HCl$ 的机理如下：

$$Cl_2 \xrightarrow{k_1} 2Cl\cdot \qquad E_1=243\ \mathrm{kJ \cdot mol^{-1}}$$

$$Cl\cdot + H_2 \xrightarrow{k_2} HCl + H\cdot \qquad E_2=25\ \mathrm{kJ \cdot mol^{-1}}$$

$$H\cdot + Cl_2 \xrightarrow{k_3} HCl + Cl\cdot \qquad E_3=12.6\ \mathrm{kJ \cdot mol^{-1}}$$

$$2Cl\cdot + M \xrightarrow{k_4} Cl_2 + M \qquad E_4 = 0$$

试由此机理导出合成反应的速率方程。

解:由机理知,只有第二步反应消耗 H_2,所以可由该步写出 HCl 合成反应的速率方程,即

$$-\frac{d[H_2]}{dt} = k_2[Cl\cdot][H_2]$$

由于[Cl·]是难于测定的量,所以应该用反应物(或产物)的浓度取代速率方程中的[Cl·]。根据稳态假设

$$-\frac{d[Cl\cdot]}{dt} = 0, \qquad -\frac{d[H\cdot]}{dt} = 0$$

即

$$\begin{cases} \dfrac{d[Cl\cdot]}{dt} = 2k_1[Cl_2] - k_2[Cl\cdot][H_2] + k_3[H\cdot][Cl_2] - 2k_4[Cl\cdot]^2 = 0 & (1) \\ \dfrac{d[H\cdot]}{dt} = k_2[Cl\cdot][H_2] - k_3[H\cdot][Cl_2] = 0 & (2) \end{cases}$$

这是一个关于[Cl·]和[H·]的代数方程组,将(2)代入(1)解得

$$[Cl\cdot] = \left(\frac{k_1}{k_4}\right)^{1/2}[Cl_2]^{1/2} \tag{3}$$

此式表明[Cl·]与反应 Cl_2 的浓度之关系,代入原速率方程,得

$$-\frac{d[H_2]}{dt} = k_2\left(\frac{k_1}{k_4}\right)^{1/2}[Cl_2]^{1/2}[H_2]$$

这就是 HCl 合成反应的速率方程,可简写作

$$-\frac{d[H_2]}{dt} = k[Cl_2]^{1/2}[H_2]$$

这表明该反应为 1.5 级,与实验结果一致,同时还表明实验测定的表观速率常数 k 与基元反应的速率常数的关系为

$$k = k_2\left(\frac{k_1}{k_4}\right)^{1/2}$$

根据此关系,我们可对上述机理进一步分析。由 Arrhenius 公式

$$k = A\exp\left(-\frac{E}{RT}\right), \qquad k_2 = A_2\exp\left(-\frac{E_2}{RT}\right)$$

$$k_1 = A_1\exp\left(-\frac{E_1}{RT}\right), \qquad k_4 = A_4\exp\left(-\frac{E_4}{RT}\right)$$

将此四式代入前面关系式,得

$$A\exp\left(-\frac{E}{RT}\right) = A_2\left(\frac{A_1}{A_4}\right)^{1/2}\exp\left[-\frac{E_2 + \frac{1}{2}(E_1 - E_4)}{RT}\right]$$

所以

$$A = A_2\left(\frac{A_1}{A_4}\right)^{1/2}$$

$$E = E_2 + \frac{1}{2}(E_1 - E_4)$$
$$= 25\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1} + \frac{1}{2}\times(243-0)\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$
$$= 146.5\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

假设 HCl 合成反应是由分子 H_2 和 Cl_2 直接碰撞完成的，从速率方程来说，它应该是 2 级反应，这与实验不符；从能量角度说，则所需要的活化能不是 146.5 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$，而应近似服从 30% 原则，即

$$E = 0.3(\varepsilon_{H-H} + \varepsilon_{Cl-Cl})$$
$$= 0.3\times(435.1 + 242.7)\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1} = 203\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

此值大于 146.5 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$。两种机理相比，显然链式反应机理是一个省能途径，所以这个反应不可能不走这样的捷径。

电子计算机的迅速发展，使得原本不能严格求解的复杂联立微分方程可以较快地求出解答，这将为稳态假设提供一个检验其是否正确的方法。不过在一般的复杂反应动力学处理中，从计算所需的时间和工作量来说，稳态假设仍是有优越性的。试想在上面的例题中若不用稳态假设而直接由 $d[Cl\cdot]/dt$ 和 $d[H\cdot]/dt$ 等求解 $[Cl\cdot]$，那将是十分困难的。

(2) 平衡假设

在反应中，若其中一步比其他各步慢得多，则该最慢的一步是决速步，其意义是：最慢的一步是决定总反应速率的关键。除此之外，决速步在动力学中还有两个引申的意义：①决速步之后的步骤不影响总反应速率；②决速步之前的对峙步保持平衡。例如：实验测得溶液反应

$$A + B + C \xrightarrow{H^+(\text{催化剂})} P + Q \tag{1.3.41}$$

的速率方程为

$$r = k[A][B][H^+] \tag{1.3.42}$$

即该反应为 3 级，且速率与反应物 C 无关。设反应机理为

Ⅰ	$A + B \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} AB$	快
Ⅱ	$AB + H^+ \xrightarrow{k_2} M + P$	慢(决速步)
Ⅲ	$M + C \xrightarrow{k_3} H^+ + Q$	快

其中 AB 和 M 是高活性中间产物，反应Ⅱ是决速步。按照以上观点，①反应Ⅲ在决速步之后，它不影响总反应的速率，即表观速率系数 k 中不包括 k_3。一般来说，决速步之后的基元反应的反应物是决速步的产物，所以它们必受决速步的制约，它们的速率完全由决速步决定，因此决速步之后的各步对总反应速率不产生影响是合乎道理的。②反应Ⅰ是决速步之前的对峙步骤，它保持平衡。实际上，在一个正在进行的化学反应中，是不可能存在平衡的。只要Ⅱ和Ⅲ在进行，Ⅰ就不可能保持真正的平衡。严格说，这种平衡只能是近似的，所以称为平衡假设。与稳态假设一样，它也是对复合反应进行动力学处理的一种近似

方法。例如，可由上述反应的机理推导其速率方程如下：

因为只有反应Ⅱ生成产物P，所以可由该步写出总反应的速率方程，即

$$\frac{d[P]}{dt}=k_2[AB][H^+]$$

为了求出中间产物浓度[AB]，应用平衡假设。由平衡假设可知，Ⅰ保持平衡，即

$$k_1[A][B]=k_{-1}[AB]$$

$$[AB]=\frac{k_1}{k_{-1}}[A][B]$$

将此结果代入速率方程，得

$$\frac{d[P]}{dt}=\frac{k_1k_2}{k_{-1}}[A][B][H^+] \tag{1.3.43}$$

写作

$$\frac{d[P]}{dt}=k[A][B][H^+]$$

其中 $k=k_1k_2/k_{-1}$。此结果与实验相符合，并且表明 k 中不包括决速步之后的 k_3，与前(1)中的分析一致。进一步分析可知，速率方程中之所以不包括[C]，是由于反应物 C 只出现在不影响反应速率的步骤Ⅲ中。

在上例中，平衡假设认为步骤Ⅰ保持平衡，但不能以热力学中化学平衡的观点看待步骤Ⅰ，不能认为Ⅰ中的各物质的量都不再随时间而变化。如果是这样的话，反应Ⅰ即停止，表明A和B的消耗速率均等于零，这显然是错误的。实际上，由于A和B的消耗速率等于产物P(或Q)的生成速率，所以每当决速步Ⅱ(或步骤Ⅲ)的基元反应进行1 mol时，Ⅰ中必同时发生了1 mol朝正方向的净变化。因此，平衡假设只能理解为：在处理决速步时，可把其前面的对峙步骤视为平衡，即对于决速步而言，其前面的对峙步骤保持平衡；而对于对峙步骤自己本身而言却不平衡。这就是说，平衡假设不仅是一种近似，同时还具有相对性。在具体应用时应该注意。

在上面的例子中，若用稳态假设推导速率方程，则先由Ⅱ列出速率方程

$$\frac{d[P]}{dt}=k_2[AB][H^+]$$

据稳态假设

$$\frac{d[AB]}{dt}=k_1[A][B]-k_{-1}[AB]-k_2[AB][H^+]=0$$

解此代数方程，得

$$[AB]=\frac{k_1[A][B]}{k_{-1}+k_2[H^+]}$$

将此结果代入前面的速率方程，得

$$\frac{d[P]}{dt}=\frac{k_2k_1[A][B][H]}{k_{-1}+k_2[H^+]} \tag{1.3.44}$$

此式即由稳态假设导出，若考虑到第Ⅱ步是决速步，即 $k_2\ll k_{-1}$，因而 $k_2[H^+]\ll k_{-1}$，$k_{-1}+k_2[H^+]\approx k_{-1}$，于是上式简化为

$$\frac{d[P]}{dt}=\frac{k_2k_1}{k_{-1}}[A][B][H^+]$$

此式与由平衡假设导出的式子相同。这表明，稳态假设和平衡假设作为两种处理方法，二者是统一的；对存在决速步且其前面有对峙步骤的反应，既可以用平衡假设也可以用稳态假设。从这个意义上讲，稳态假设包括平衡假设或比平衡假设的适用范围更宽，而平衡假设只是稳态假设的一种特例。由两种假设的上述关系可知，相比起来，稳态假设是基础，具有更大的重要性。

(3)由反应机理推导速率方程时应该注意的问题

以上介绍了推导速率方程的两种近似方法，在实际应用时还有一些具体问题应该注意。由反应机理推导速率方程是动力学的重要内容之一，同时也是一项技巧性较高的工作。对于复杂的机理，如果不假思索地盲目推导，往往会事倍功半，甚至可能得出错误结果。在推导速率方程时，应注意以下三个问题：

第一，对一些反应，如爆炸反应，其中不存在近似的稳定和平衡，所以对这类反应不可使用稳态假设和平衡假设。

第二，对存在决速步的反应，若稳态假设和平衡假设都可以使用，一般情况下使用平衡假设会使推导过程简单些，所以应该优先考虑使用平衡假设。

第三，一个反应的速率有多种表示形式。原则上讲，用计量方程式中任一物质的浓度随时间的变化率都可表示速率，但在由复杂机理推导速率方程时，具体选用哪一种物质，却应该具体分析。若物质选择适当，会使推导过程大大简化，一般要综合考虑以下两方面的问题：①看决速步，因为决速步是决定总反应速率的关键，所以一般应选择出现在该步骤中的反应物或产物来描述反应速率；②看各种反应物和产物在机理中出现的次数，一般应选用出现次数较少的物质描述反应速率，因为这样会使列出的速率方程中项数较少，处理起来有时会简单一些。

以上所提及的三个应注意的问题，是顺利导出速率方程的具体措施，第一条非照办不可，后两条则属于技巧问题。

例 8. 若分解反应 $2N_2O_5 \longrightarrow 4NO_2 + O_2$ 的机理如下：

$$N_2O_5 \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} NO_2 + NO_3 \qquad 快$$

$$NO_2 + NO_3 \xrightarrow{k_2} NO + O_2 + NO_2 \qquad 慢$$

$$NO + NO_3 \xrightarrow{k_3} 2\ NO_2 \qquad 快$$

试导出该反应的速率方程，并说明表观速率常数与各元反应速率常数的关系。

解： 由机理看出，该反应存在决速步。在 N_2O_5、NO_2 和 O_2 三种物质中，O_2 出现在决速步中且它在机理中只出现了一次，而 N_2O_5 和 NO_2 都在多个反应中出现，所以速率方程为

$$\frac{d[O_2]}{dt}=k_2[NO_2][NO_3]$$

根据平衡假设

$$k_1[N_2O_5]=k_{-1}[NO_2][NO_3]$$

所以

$$[NO_2][NO_3] = \frac{k_1}{k_{-1}}[N_2O_5]$$

代入速率方程，得

$$\frac{d[O_2]}{dt} = \frac{k_1 k_2}{k_{-1}}[N_2O_5]$$

写作

$$\frac{d[O_2]}{dt} = k[N_2O_5]$$

所以该反应为一级，表观速率系数 $k = k_1k_2/k_{-1}$。

在此例中若不用平衡假设而用稳态假设，或用 $\frac{1}{4}d[NO_2]/dt$ 或 $\frac{1}{2}d[N_2O_5]/dt$ 来表示速率方程，都将比以上方法繁琐得多。

(4) 拟定反应机理的基本原则

根据在准备阶段获得的知识，实际上开始是以假定的方式拟定反应机理。首先，这种假定必须考虑如下几个因素，遵循基本原则。

①速率因素。按所假定的机理推导出的速率方程必须与实验结果相一致。

②能量因素。就基元反应而言，活化能可用化学键的键能估算，如果同一个组分有多个反应的可能，则以活化能最低者发生的几率最大。就总反应而言，按假定机理求出的表观活化能必须与实验活化能相一致。

③结构因素。所假定机理中的所有物质及基元反应都应与结构化学的规律相符合。

所假定的机理必须满足上述三个原则才有可能正确，也就是说，不满足的一定是不正确的。

例 9. 乙烷裂解反应

$$C_2H_6 \rightarrow C_2H_4 + H_2$$

的机理推测过程如下：

Ⅰ 经实验测定，该反应为一级，速率方程为

$$\frac{d[H_2]}{dt} = k[C_2H_6]$$

并测定活化能 $E = 292\ kJ \cdot mol^{-1}$；用质谱法证明反应系统中存在 $CH_3\cdot$，$C_2H_5\cdot$ 等中间产物；加入易于捕获自由基的 NO 后，反应受到抑制，进一步证明该反应是链反应。

Ⅱ 经研究，假定反应机理为：

$$C_2H_6 \xrightarrow{k_1} 2\,CH_3\cdot \qquad E_1 = 351.5\ kJ \cdot mol^{-1}$$

$$CH_3\cdot + C_2H_6 \xrightarrow{k_2} CH_4 + C_2H_5\cdot \qquad E_2 = 33.5\ kJ \cdot mol^{-1}$$

$$C_2H_5\cdot \xrightarrow{k_3} C_2H_4 + H\cdot \qquad E_3 = 167.4\ kJ \cdot mol^{-1}$$

$$H\cdot + C_2H_6 \xrightarrow{k_4} H_2 + C_2H_5\cdot \qquad E_4 = 29.3\ kJ \cdot mol^{-1}$$

$$H\cdot + C_2H_5\cdot \xrightarrow{k_5} C_2H_6 \qquad E_5 = 0$$

其中各元反应的活化能是由键能数据算出的。以下验证机理是否合理。先由机理推导速率方程：

由反应 4 可知

$$\frac{d[H_2]}{dt} = k_4[H\cdot][C_2H_6]$$

根据稳态假设

$$\begin{cases} \dfrac{d[H\cdot]}{dt} = k_3[C_2H_5\cdot] - k_4[H\cdot][C_2H_6] - k_5[H\cdot][C_2H_5\cdot] = 0 \\ \dfrac{d[C_2H_5\cdot]}{dt} = k_2[CH_3\cdot][C_2H_6] - k_3[C_2H_5\cdot] + k_4[H\cdot][C_2H_6] - k_5[H\cdot][C_2H_5\cdot] = 0 \\ \dfrac{d[CH_3\cdot]}{dt} = 2k_1[C_2H_6] - k_2[CH_3\cdot][C_2H_6] = 0 \end{cases}$$

解此联立方程组，得

$$[H\cdot] = \left(\frac{k_1k_3}{k_4k_5}\right)^{1/2}$$

将此结果代入速率方程，得

$$\frac{d[H_2]}{dt} = \left(\frac{k_1k_3k_4}{k_5}\right)^{1/2}[C_2H_6]$$

简写作

$$\frac{d[H_2]}{dt} = k[C_2H_6]$$

导出的速率方程与实验结果相符合，且表观速率系数 k 为

$$k = \left(\frac{k_1k_3k_4}{k_5}\right)^{1/2}$$

为进一步检验上述机理，将 Arrhenius 公式代入上式，得

$$A\exp\left(-\frac{E}{RT}\right) = \left(\frac{A_1A_3A_4}{A_5}\right)^{1/2}\exp\left[-\frac{\frac{1}{2}(E_1 + E_3 + E_4 - E_5)}{RT}\right]$$

比较两端，得

$$\begin{aligned} E &= \frac{1}{2}(E_1 + E_3 + E_4 - E_5) \\ &= \frac{1}{2}(351.5 + 167.4 + 29.3 - 0)\ \mathrm{kJ\cdot mol^{-1}} = 274\ \mathrm{kJ\cdot mol^{-1}} \end{aligned}$$

这表明，由机理算出的活化能为 274 $\mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$，与实验值 292 $\mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$ 相比，二者很接近。

通过以上的验证，可以认为上述假定的机理可能是正确的。

应该指出的是，在拟定反应机理过程中，如果由假定的机理导出的速率方程和由此计算出的活化能与实验结果相符合，只能说明此机理有可能正确，而不能得出肯定的结论；但是若与实验结果不符合，则可以肯定该机理是不正确的。从这个意义上讲，肯定一个反

应机理要比否定一个机理困难得多,因为要否定一个反应机理只要有足够的实验证据即可;而要肯定一个机理却需要考虑并否定其他任何的可能性。在动力学的发展史上往往发生两种现象:一种是有些反应机理在提出的当时与实验事实相符合,并认为是正确的,但是随着科学理论与实验技术的进一步发展,往往发现以前的机理是错误的,于是代之以新的反应机理;另一种现象是,有时有几个不同的反应机理同时都能解释一个反应的许多实验事实,长期都不能得到一个公认的比较合理的反应机理。此时只能说这几个反应机理中最多只能有一个是正确的,也可能都不正确。因此,曾经流传的一句话"我们不能证明一个反应机理的成立,只能反证一个反应机理的不成立"才真正反映了动力学上的这种状况。然而,近些年来微观反应动力学理论的发展、分子束等实验技术的应用,为直接证明反应机理提供了强有力的手段。

反应机理正确与否,必须受宏观动力学方程的检验。即由机理得到的动力学方程必须与实验结果相一致,然而这只是必要条件,因为不同的机理可以得到相同的动力学方程。反应机理还必须遵循能量最低原理,即各基元反应活化能按一定规则组合得到的表观活化能必须与实验活化能一致。此外所假定的机理中所有物质及基元反应都应与结构化学的规律相符合,机理中出现的中间产物还必须通过现代仪器和手段能检测到。从这个意义上讲,肯定一个反应机理要比否定一个反应机理困难得多。尽管如此,反应机理的推测仍然具有十分重要的意义。

练习题

一、选择题

1. 下列不属于碰撞理论的要点的是

(A)反应物分子只有碰撞才能发生反应　(B)只有那些激烈碰撞才属于反应碰撞

(C)分子是无结构的硬球　(D)分子碰撞分为弹性碰撞和非弹性碰撞

2. 简单碰撞理论中,有效碰撞是指

(A)互碰分子的总动能超过 ε_c 的碰撞

(B)互碰分子的相对总动能超过 ε_c 的碰撞

(C)互碰分子相对平动能在两个分子连心线上的分量超过 ε_c 的碰撞

(D)互碰分子的总能量超过 ε_c 的碰撞

3. 下列不属于过渡态理论要点的是

(A)不论正反应或逆反应,过渡态都是一个不折回点

(B)过渡态中待分解的那个键只要振动一次即可断裂

(C)反应物与活化配合物可维持平衡

(D)速率常数可用统计热力学的方法计算

4. 过渡态比碰撞理论进步之处在于

(A)揭示了 Arrhenius 公式中指前因子与碰撞频率密切相关

(B)解释了 Arrhenius 公式作为经验公式能够成立的原因

(C)较好地说明了方位因子的物理意义和给出了正确的估算方法

(D)从理论上证明了活化能与温度有关

5. 有关势能面的概念不正确的是

(A) 分子间相互作用的势能是分子间距离的函数

(B) 马鞍点既不是势能面上的最高点,也不是势能面上的最低点

(C) 反应坐标是势能面上能量最低的一条反应途径

(D) 活化唯象关系处在反应坐标的能量最低点

6. 实验活化能 E_a、临界能 E_c、势垒 E_b 和 0 K 时的能量差 E_0,它们的物理意义不同,数值也不完全相等,但在一定条件下,四者数值近似相等,其条件是

(A) E_c 很小　　(B) E_b 很小

(C)温度很低　　(D)基态振动频率很高

7. 对双分子反应的速率常数,阿伦尼乌斯方程 $k = Ae^{-E/kT}$,可以用绝对反应速度理论的观点说明指前因子 A 的实验值很小,这是因为

(A)活化能相当大　　(B)活化熵有较大的负值

(C)活化熵为零　　(D)活化熵有较大的正值

8. 两个反应的反应级数和活化能相同,反应的标准活化熵之差:$\Delta_r^{\neq} S_2^0 - \Delta_r^{\neq} S_1^0 = 24.9\ J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$ 在 500 K 时,则两个反应的速率常数之比 k_2/k_1 为

(A) 2.00　　(B) 10.0

(C) 20.1　　(D) 40.0

9. 对于双分子反应 $2NO_2 \longrightarrow 2NO + O_2$ 的分子碰撞次数,下列说法中正确的是

(A)在反应物浓度一定时,它与温度 T 成正比

(B)在反应物浓度一定时,它与 $\exp(-E_c/RT)$ 成正比

(C)在温度一定时,它与反应物浓度之和成正比

(D)在温度和反应物浓度一定时,它有定值

10. 一个气相双分子反应的速率常数是 $k' = 5 \times 10^{-22}\ cm^3 \cdot$ 分子$^{-1} \cdot s^{-1}$,若浓度用 $mol \cdot L^{-1}$ 表示,则速率常数 $k(L \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1})$ 之值等于

(A) 163　　(B) 0.30

(C) 4.49×10^{-2}　　(D) 6.13

11. 很多可燃气体在空气中因支链反应发生的爆炸有一定爆炸界限,其上限主要由于

(A)分子间碰撞加剧而丧失自由基　　(B)存在的杂质有影响

(C)自由基与器壁碰撞加剧　　(D)密度高而导热快

12. 根据微观可逆性原理及其推论,下面不正确的是

(A)正逆反应的速率常数之比 k_1/k_{-1} 与标准平衡常数成正比

(B)正逆反应的速率常数之比 k_1/k_{-1} 就是平衡常数

(C)正逆反应的活化能之差对于气相反应 $E_+ - E_- = \Delta_r H_m^0$

(D)正逆反应的活化能之差对于液相反应 $E_+ - E_- = \Delta_r U_m^0$

13. 下面说法中不正确的是

(A) 单重态是激发 s 态中两电子自旋反平行

(B) 三重态是激发 s 态中两电子自旋反平行

(C)三重态是激发 s 态中两电子自旋平行

(D)只有电子激发态才能诱发化学反应

14. 激发态分子可以通过发射光子而退活化到基态,下面哪一种不是主要途径?

(A) 辐射跃迁 (B) 无辐射跃迁

(C)分之间传能 (D) 猝灭

15. 有关荧光和磷光说法不正确的是

(A)荧光是激发单重态跃迁到基态所发射的光

(B) 磷光是激发三重态跃迁到基态所发射的光

(C)荧光寿命很短,切断光源,荧光立即停止

(D)磷光寿命很短,切断光源,磷光立即停止

16. 有关交叉分子束、红外化学发光和激光诱导荧光说法不正确的是

(A)交叉分子束只能得到反应产物角分布、平动能分布及分子内部的能量分布信息

(B) 红外光谱可以得到产物的转动能、振动能以及平动能之间的相对分布信息

(C) 荧光光谱可以确定产物分子在振动能级的初始分布情况

(D) 交叉分子束能得到平动能、转动能和振动能分布的信息

17. 有关速率方程说法不正确的是

(A)速率方程本质上取决于反应机理,是微观机理的宏观表现

(B) 由反应机理推导出的速率方程必须与由实验得到的相一致

(C) 反应机理可以解释速率方程千差万别的内在原因

(D) 反应机理与宏观动力学无关

18. 有关稳态假设说法不正确的是

(A)当反应达稳定之后,高活性中间产物的浓度不随时间而变

(B)爆炸反应不能应用稳态假设

(C)达稳态后高活性中间产物的浓度是常数

(D) 稳态假设包括平衡假设或比平衡假设的适用范围更宽

19. 有关平衡假设说法不正确的是

(A)对存在决速步和快速平衡的反应可应用平衡假设

(B) 决速步之前的对峙反应保持平衡

(C) 决速步之后的步骤不影响总反应速率

(D) 决速步之前的对峙反应保持平衡只能是近似的

20. 有关反应机理说法不正确的是

(A)由假定的机理导出的速率方程和由此计算出的活化能与实验结果相符合,说明此机理一定正确

(B) 肯定一个机理需要考虑并否定其他任何的可能性

(C) 否定一个反应机理只要有足够的实验证据即可

(D) 不同的机理可以得到相同的动力学方程

21. 有关反应机理说法不正确的是

(A)按所假定的机理推导出的速率方程必须与实验结果相一致

(B)按假定机理求出的表观活化能必须与实验活化能相一致

(C)所假定机理中的所有物质及元反应都应与结构化学的规律相符合

(D)满足上述三个原则的反应机理一定是正确的

二、填空题

1. 气体分子运动的平均速度 $\bar{v}=\dfrac{1}{N}\sum\limits_{i=1}^{N}v=\sqrt{\dfrac{8kT}{\pi m}}$,式中,$m$ 是______;T 是______;k 是______。

2. 分子的相对速度 $u_r=\sqrt{\dfrac{8RT}{\pi\mu}}$,式中,$R$ 是______,$R=Lk$;L 是______;k 是______;u_r是______;μ 是______,单位是______。

3. d_A和 d_B分别是两个分子的有效直径,则有效碰撞直径 $d_{AB}=$______________。

4. 不同分子互碰频率 $Z_{AB}=\pi d_{AB}^2\dfrac{N_A}{V}\dfrac{N_B}{V}u_r$,相同分子互碰频率 $Z_{AA}=\dfrac{\sqrt{2}}{2}\pi d_{AA}^2(\dfrac{N_A}{V})^2u_r$ 若单位体积的分子数用 $mol\cdot m^{-3}$ 表示,则 $Z_{AB}=$______________,$Z_{AA}=$______________。

5. 有效碰撞分数 $q=$______________,q 的物理意义是______________。

6. 碰撞参数 $b=d_{AB}\sin\theta$,式中 θ 为______________与______________之间的夹角。

7. 碰撞截面 σ 定义为 $\sigma=$______________,凡两个分子的质心落在这个平面内时都有可能发生碰撞。

8. 只有相对平动能在质心连心线上的分量 ε_r'超过某一临界值 ε_c 的碰撞才是有效的,ε_c 称为______________。ε_c 与 T 无关,发生反应的必要条件是______________。

9. 反应截面 σ_r 定义为______________。当 $\varepsilon_r\leqslant\varepsilon_c$ 时,$\sigma_r=$______;当 $\varepsilon_r>\varepsilon_c$ 时,σ_r 的值随 ε_r 的增加______________。

10. E_c为碰撞理论活化能,E_a为阿氏活化能,二者的关系为______________。E_c、E_b、E_0、$\Delta_r^{\neq}H_m^0$、$\Delta_r^{\neq}S_m^0$ 与 E_a和指前因子 A 之间的关系为 $E_0=E_b+$__________;$E_a=E_0+$______________。对凝聚相反应体系 $E_a=\Delta_r^{\neq}H_m^0+$__________;对理想气体反应体系 $E_a=\Delta_r^{\neq}H_m^0+$__________,式中 n 为__________和。

三、计算题

1. 在556 K时碘化氢的分解反应

$$2HI\longrightarrow H_2+I_2$$

已知反应的活化能为177.8 $kJ\cdot mol^{-1}$,HI分子直径为3.5×10^{-10} m,HI的相对分子质量为127.9。若方位因子为1,试计算速率方程

$$-d[HI]/dt=k[HI]^2$$

中的 k 值。

2. 某单分子异构化反应,已知其速率常数 k 与温度的关系为

$$\ln(k/s^{-1})=32.73-1.124\times10^5\ J\cdot mol^{-1}/RT$$

试求反应的 E 和323 K时的 $\Delta^{\neq}S_m$。

3. 实验测得 N_2O_5 分解反应在不同温度时的速率常数如下：

t/℃	25	35	45	55	65
$10^5k/s^{-1}$	1.72	6.65	24.95	75.0	240

试计算：

(1) 公式 $k=\exp(-E/RT)$ 中的 A 和 E 的值。

(2) 在 50 ℃时的 $\Delta^{\neq}S_m$, $\Delta^{\neq}H_m$ 和 $\Delta^{\neq}G_m$。

4. 丁二烯的气相二聚反应的活化能为 100.25 $kJ\cdot mol^{-1}$，其速率常数

$$k/m^3\cdot mol^{-1}\cdot s^{-1}=9.2\times10^3\exp(-100\ 250\ J\cdot mol^{-1}/RT)$$

(1) 已知 $\Delta^{\neq}S_m=60.80\ J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}$，用过渡态理论计算 600 K 时反应的指前因子。

(2) 假定有效碰撞直径 $d=5\times10^{10}$ m，用碰撞理论计算 600 K 时反应的指前因子。

5. 有一酸催化反应 A + B→C + D，已知该反应的速率公式为

$$d[C]dt=k[H^+][A][B]$$

当 $[A]_0=[B]_0=0.01\ mol\cdot L^{-1}$，在 pH = 2 条件下，在 298 K 时的反应的半衰期为 1 h，若其他条件均不变，288 K 时的反应的半衰期为 2 h，试计算：

(1) 在 298 K 时的反应的速率常数 k 值；

(2) 在 298 K 时的反应的吉布斯自由能、活化焓、活化熵。

II 物理化学的扩展内容及其重要应用

物理化学的核心内容是化学热力学和化学动力学，主要研究平衡规律和速率规律。实际上物理化学研究的内容要广泛得多，如溶液、相平衡、电化学、界面现象和胶体化学等。我们可以把这些内容看做物理化学的扩展内容。而在这些扩展内容里，往往既有热力学问题，又有动力学问题。并且这些扩展内容都具有重要的实际应用，都已经发展成为单独的学科。

2.1 化学势和电化学势

由封闭体系的热力学第二定律，得到了过程方向和限度的判据。其中最重要的就是等温等压条件下的 Gibbs 自由能判据。要用这一判据去处理溶液问题、相平衡问题、电化学问题、界面现象等，往往面对的是组成可变的体系，以及做非体积功的情况。例如相平衡，整体我们可以看做一个封闭体系，但就某一相而言，则是一个敞开体系；又如电化学和界面化学，电功和表面功都是非体积功。如何将由封闭体系热力学第二定律得到的主要结论推广到相平衡、化学平衡等当中去，即由组成不变的体系推广到组成可变的敞开体系当中去，其中最重要的概念就是化学势。

1. 化学势

由热力学第一、第二定律的联合表达式可知

$$dU = \delta Q - \delta W$$

$$dU = TdS - pdV - \delta W_f \tag{2.1.1}$$

式中，δW_f是非体积功。式(2.1.1) 只适用于组成不变的封闭体系。

对于组成可变的敞开体系应为

$$dU = TdS - pdV - \delta W_f + \sum_B \mu_B dn_B \tag{2.1.2}$$

式中，$\sum_B \mu_B dn_B$ 代表组成变化所引起的体系内能变化。由 $G = U + pV - TS$ 代入上式整理得

$$dG = -SdT + Vdp - \delta W_f + \sum_B \mu_B dn_B \tag{2.1.3}$$

式中，$\sum_B \mu_B dn_B$ 代表组成变化所引起的体系 Gibbs 函数变化；$-SdT$ 代表温度变化所引起的体系 Gibbs 函数变化；Vdp 代表压力变化所引起的体系 Gibbs 函数变化；$-\delta W_f$代表环境所做的非体积功。式(2.1.3) 表明，在温度、压力不变、环境不做非体积功条件下，组成改变会引起体系 Gibbs 自由能函数的改变；同样，在温度、压力和各物质的量均不改变的情

况下，环境做非体积功会引起体系 Gibbs 自由能函数的增加，体系做非体积功会引起体系 Gibbs 自由能函数的减少。总之，非体积功会引起体系 Gibbs 自由能函数的变化。

为了单独讨论体系中某一指定物质（或电解质溶液中某一指定离子）B，将式(2.1.3)写作

$$dG = -SdT + Vdp + \sum_{C} \mu_C dn_C - \delta W_f + \mu_B dn_B \tag{2.1.4}$$

式中 C 代表除了 B 以外的其他任何物质，与式(2.1.3)一样，式(2.1.4)是 G 的全微分式，它包含了各种因素对于 G 的影响。由式(2.1.4)可知，化学势 μ_B 的严格定义为

$$\mu_B = \left(\frac{\partial G}{\partial n_B}\right)_{T,p,n_C,W_f=0} \tag{2.1.5}$$

式(2.1.5)表明，溶液中 B 的化学势应理解为：在保持 T,p,n_C 不变且不做非体积功的情况下单独向巨大的溶液体系中加入 1 mol B 时，溶液 Gibbs 函数的增加。对多组分体系，化学势是偏摩尔自由能；对单组分体系，化学势就是摩尔自由能。因而化学势是一宏观量，强度性质。

在多组分体系中，每一组分的行为与各组分单独存在时不一样。这种差别所产生的原因是由于，不同种类分子间的相互作用与同类分子间的相互作用不同。这种差别不仅随组成体系的物质种类而异，而且还是浓度的函数。为了描述多组分体系中每一种物质的实际行为，引进了化学势的概念，它将各组分间的所有影响因素都包括在其中。由于化学势概念的建立，热力学基本原理可以推广使用到存在着各种变化的多组分体系之中，这正是建立这一概念的意义。

在一个多相封闭体系中，如果各相之间有物质交换，则其中每一相都可看做一个开放体系。所以式(2.1.2)～(2.1.4)也可以看做开放体系的热力学基本关系式。因此，化学势适用于开放体系。

那么如何在封闭体系中运用化学势概念呢？例如，恒温恒压下，在一个多组分、多相的总体系中，存在着相变化和化学变化。对于总体系，仍应满足关系式：

$$\Delta G_{T,p,W_f=0} \leqslant 0 \tag{2.1.6}$$

但由于各种变化不断进行，各相中的物质的量及浓度都在不断变化，每一相都可看做开放体系，故式(2.1.2)～(2.1.4)中的热力学关系对每一相都适用。

2. 电化学势

对于非电解质溶液，式(2.1.5)化学势的定义是明确的。但对于电解质溶液中的离子却是根本不可能的。因为若 B 是溶液中的某一离子，为了满足电中性条件，不可能在保持其他离子数量不变的情况下单独加入 1 mol 离子 B。退一步说，如果一定要单独加入离子 B，溶液就不可能保持电中性，加入 B 时必须做电功。可见，对于溶液中的离子来说，化学势的定义式(2.1.5)中的下标 n_C 和 $\delta W_f = 0$ 是相互矛盾的，不可能同时存在。为此，在单独加入 B 离子的时候，应去掉 $\delta W_f = 0$ 的条件。照此定义出的量称为离子 B 的电化学势，用符号 $\tilde{\mu}_B$ 表示，即

$$\tilde{\mu}_B = \left(\frac{\partial G}{\partial n_B}\right)_{T,p,n_C} \tag{2.1.7}$$

式(2.1.7)表明,离子B的电化学势就是在保持温度、压力和除B以外其他物种数量均不变的情况下,向巨大的溶液体系中加入1 mol离子B时,溶液Gibbs函数的变化。这种过程虽然在实验上无法实现,但式(2.1.7)的意义是明确的。表面看来,电化学势的定义式(2.1.7)与化学势的定义式(2.1.5)似乎相同,其实不然,前者$\delta W_f=0$,后者$\delta W_f\neq 0$。

由式(2.1.4),

$$dG=-SdT+Vdp+\sum_C \mu_C dn_C-\delta W_f+\mu_B dn_B$$

$$\tilde{\mu}_B=\left(\frac{\partial G}{\partial n_B}\right)_{T,p,n_C}+\left(\frac{\delta W_f}{\partial n_B}\right)_{T,p,n_C}$$

式中,$\left(\frac{\delta W_f}{\partial n_B}\right)_{T,p,n_C}$相当于在保持温度、压力和除B以外其他物种数量均不变的情况下,向巨大的溶液体系中加入1 mol离子B时,环境所做的电功,若体系对环境做功,则$\left(\frac{\delta W_f}{\partial n_B}\right)_{T,p,n_C}$为正,根据静电学原理有

$$\left(\frac{\delta W_f}{\partial n_B}\right)_{T,p,n_C}=Z_B F\Phi$$

于是有

$$\tilde{\mu}=\mu+Z_B F\Phi \tag{2.1.8}$$

式(2.1.8)即电化学势与化学势的关系式。即将化学势加上一项电功$Z_B F\Phi$就是电化学势。式中,z_B为离子B的价数;F是法拉第常数;Φ是溶液的电位。

对于非带电物种,$z_B=0$,$\tilde{\mu}=\mu$,即非带电物种的电化学势就是其化学势。

式(2.1.8)的Φ叫做溶液(称体相)的内电位,根据静电学中的概念,它等于在真空中将单位正电荷从无限远处移入体相内部所做的电功。在电化学体系中,由于化学作用的存在,我们把内电位Φ分为两部分:一部分是静电作用,叫外电位ψ;一部分考虑化学作用,叫表面电位χ。见图2.1.1。

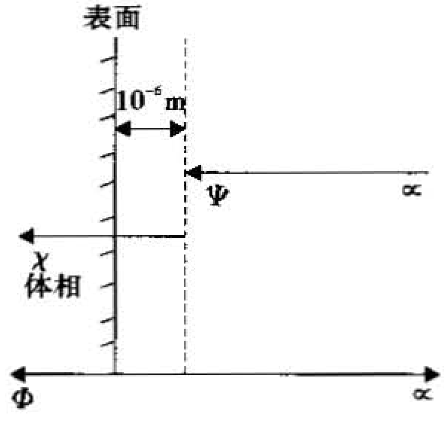


图2.1.1 内电位Φ、外电位ψ和表面电位χ的概念

外电位ψ是指在真空中将单位正电荷从无限远处移至距体相表面约10^{-6} m处所做的电功,因为10^{-6} m处是实验电荷与体相中的化学短程力尚未发生作用的地方,所以ψ是个电学问题,可以实验测量。表面电位χ是指单位正电荷由表面附近约10^{-6}m处移入

体相内所做的电功，这一步不可避免要涉及化学反应问题，表面电位 χ 实际上是电学作用和化学作用的联合效果，虽然有明确的物理意义，但却不可测量，显然

$$\Phi = \psi + \chi \tag{2.1.9}$$

此式表明 Φ 是不可测量，因而式(2.1.8)只不过是电化学势的表示式，而不能告诉电化学势的具体值。

3. 化学势判据

(1) Van't hoff 等温方程

由式(2.1.3)，

$$dG = -SdT + Vdp - \delta W_f + \sum_B \mu_B dn_B$$

在等温、等压且不做非体积功条件下，式(2.1.3)则为

$$dG = \sum_B \mu_B dn_B \tag{2.1.10}$$

式中，μ_B是第 B 组分在给定条件下的化学势；dn_B则代表 B 组分的物质的量的微小改变。

对封闭体系发生下列过程

$$0 = \sum_B \nu_B B \tag{2.1.11}$$

则有

$$-\frac{1}{\nu_D}dn_D = -\frac{1}{\nu_E}dn_E = \frac{1}{\nu_G}dn_G = \frac{1}{\nu_H}dn_H \tag{2.1.12}$$

对任意过程，定义变化进度 ξ，且

$$d\xi = \frac{1}{\nu_B}dn_B \tag{2.1.13}$$

式中，ξ 在 0 到 1 之间，单位为摩尔。ν_B为计量系数，规定对产物取正，对反应物取负。当 $\xi = 1$ 时，相当于体系完成了 1 mol 单元物质的变化。对于化学反应，ξ 即反应进度。将式(2.1.13) 代入式(2.1.10)，得

$$dG = \sum_B \nu_B \mu_B d\xi$$

或

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T,p,W_f=0} = \sum_B \nu_B \mu_B \tag{2.1.14}$$

即

$$\Delta G_m = \sum_B \nu_B \mu_B \tag{2.1.15}$$

其中，下标 m 代表 $\xi = 1$ mol，ΔG_m是 1 摩尔单元物质变化的 Gibbs 自由能增量。式(2.1.15)就叫Van't hoff等温方程。根据恒温、恒压自由能判据又可得出

$$\Delta G_m = \sum_B \nu_B \mu_B \leqslant W_f \tag{2.1.16}$$

式中，W_f可当理解为在 1 mol 单元物质的量变化时，体系对环境做的非体积功。小于号代表不可逆，等号代表可逆。当不做非体积功时，则

$$\Delta G_m = \sum_B \nu_B \mu_B \leqslant 0 \tag{2.1.17}$$

式(2.1.17)表明，当体系的温度、压力和组成都被确定了时，便可根据其摩尔单元物量变化的 ΔG_m 去判别过程可能发生变化的方向和限度。小于号代表自发，等于号代表可逆。在应用式(2.1.17)时，关键是必须知道各物质的化学势表达式。我们把(2.1.17)叫做化

学势判据，用以判断相变化、化学变化中等温过程的方向和限度。

(2) Van't hoff 等温方程的普遍化

对封闭体系发生的各类过程，均可用等温方程去判别过程的方向和限度，或者直接从等温方程导出有关平衡态的一系列热力学关系式，诸如化学反应的平衡常数，克拉贝龙、开尔文、渗透压、朗格缪尔等重要方程。而且以等温方程为主要线索去处理各类体系的平衡性质，方法更明快，概念更清晰。

①相平衡　由等温式

$$\Delta G_m = \sum_B \nu_B \mu_B \leqslant 0$$

假如一个体系中有 α、β 两个相，其中都可以有 B 组分。如果体系在定温、定压下正处于某种状态，此刻 B 在 α 相中的化学位是 μ_B^α，在 β 相中的化学势是 μ_B^β。对 B 在两相中的迁移，恒有

$$\mu_B^\alpha - \mu_B^\beta \begin{cases} <0 & \text{是自发过程的标志} \\ =0 & \text{是可逆过程或达到平衡的标志} \\ >0 & \text{是不可能实现的过程的标志} \end{cases} \tag{2.1.18}$$

根据 ΔG_m 小于零、等于零、大于零分别是过程自发、可逆或达到平衡，以及不可能实现的假想过程的标志，可得：若 B 组分在 β 相中的化学势比在 α 相中的化学势低，那么 B 组分由 α 相向 β 相的迁移是自发的；如果 B 组分在两相中化学势相等，则 B 相分在两相中的分配已达平衡；如果 B 组分在 β 相中的化学势高于在 α 相中的化学势，则 B 组分由 α 相向 β 相的迁移是不可能发生的。因此，我们还可以得出如下结论：

在多相体系中，指定组分只能自发地从它的化学势较高的相向化学势较低的相迁移，而绝不可能相反。

多组分多相达到平衡时，不但各相的温度、压力相等，而且每一组分在各相中的化学势也相等。即

$$\begin{aligned} \mu_1^\alpha &= \mu_1^\beta = \cdots = \mu_1^\Phi \\ \mu_2^\alpha &= \mu_2^\beta = \cdots = \mu_2^\Phi \\ &\vdots \\ \mu_B^\alpha &= \mu_B^\beta = \cdots = \mu_B^\Phi \end{aligned}$$

②化学平衡　设在等温等压下有下列化学变化发生：

$$2SO_2(g) + O_2(g) \longrightarrow 2SO_3(g)$$

反应体系中有三种不同物质混合存在，是组成可变的多组分体系。当反应进行到某一指定程度，SO_2、O_2、SO_3 各自有某一确定浓度时，μ_{SO_2}、μ_{O_2}、μ_{SO_3} 也为确定值。在应用等温式时，ν_B 为各物质的计量系数，对产物取正，对反应物取负，可得

$2\mu_{SO_3} < 2\mu_{SO_2} + \mu_{O_2}$　是正向反应自发的标志

$2\mu_{SO_3} = 2\mu_{SO_2} + \mu_{O_2}$　是可逆反应或已达平衡的标志

$2\mu_{SO_3} > 2\mu_{SO_2} + \mu_{O_2}$　是正向反应不能进行的标志

推广到一般化学反应

$$dD + eE = fF + gG$$

则为

$$\begin{aligned}
(g\mu_G + f\mu_F) &< (d\mu_D + e\mu_E) && \text{是正向反应自发的标志} \\
(g\mu_G + f\mu_F) &= (d\mu_D + e\mu_E) && \text{是可逆反应或已达平衡的标志} \\
(g\mu_G + f\mu_F) &> (d\mu_D + e\mu_E) && \text{是正向反应不能进行的标志}
\end{aligned} \tag{2.1.19}$$

式(2.1.19)表明：当化学反应各物质处于某指定浓度时，各反应物、产物的化学势都有确定值。如果此时反应物的化学势总和高于产物的化学势总和，则正反应可自发进行；如果反应物与产物的化学势总和正好相等，则体系已达化学平衡；如果反应物的化学势总和低于产物的化学势总和，则正向反应不能进行；相反地，逆向反应可自发进行。总之，若将化学反应方程式等号两端看做两方，化学反应总是自发地使物质由化学势总和较高的一方向化学势总和较低的一方迁移，直至两方化学势总和相等，就达到了化学平衡。这就是利用化学势判据来判断化学反应方向及限度的原则和方法。

在式(2.1.19)中，若把各物质化学式的具体表达式代入，就可导出化学反应等温式

$$\Delta_r G_m = \Delta_r G_m^0 + RT\ln \frac{a_G^g \cdot a_H^h}{a_D^d \cdot a_F^f} \tag{2.1.20}$$

或写作

$$\Delta_r G_m = \Delta_r G_m^0 + RT\ln Q_a \tag{2.1.21}$$

4. 带电粒子在相间的传质方向和限度的判据

物质总是由化学势较高的相流向化学势较低的相，相平衡是同一组分在各相中的化学势相等。这个结论只有在无非体积功的条件下才是正确的。实现这种过程的推动力，是两相中化学势的差值，可称作化学推动力。在有非体积功的条件下，譬如带电粒子在电场中，除了化学推动力外，还有一个电推动力，见图2.1.2。由于$\mu(H^+,\alpha) > \mu(H^+,\beta)$，化学推动力促使$H^+$由$\alpha$相向$\beta$相迁移。但由于有外加电场存在，且电推动力与化学推动力方向相反，若电场强度E较弱，电推动力不足以克服化学推动力，则H^+依然由α相流向β相。若电场强度E较强，电推动力足以克服化学推动力，则H^+便由β相流向α相。由上述分析可以看出，带电粒子的迁移方向是两种力共同作用的结果

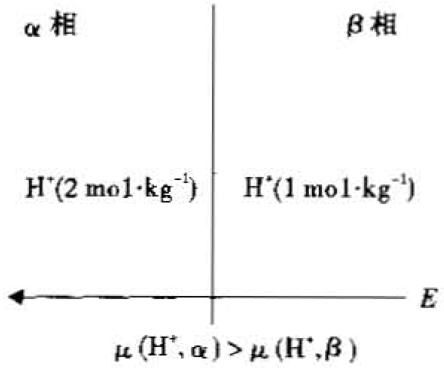


图2.1.2　离子在相间的传质

电化学势正是考虑了这种情况，因此带电粒子在相间的传质方向和限度可以用电化学势进行判断。

$$\tilde{\mu}_B(\alpha) > \tilde{\mu}_B(\beta) \qquad \alpha \longrightarrow \beta \tag{2.1.22}$$

$$\tilde{\mu}_B(\alpha) < \tilde{\mu}_B(\beta) \qquad \alpha \longleftarrow \beta \tag{2.1.23}$$

$$\tilde{\mu}_B(\alpha) = \tilde{\mu}_B(\beta) \qquad \alpha \rightleftharpoons \beta \tag{2.1.24}$$

式(2.1.22)～(2.1.24)表明,带电粒子总是毫无例外地由电化学势较高的相流向电化学势较低的相,相平衡的条件是同种离子在各相中的电化学势相等:

$$\tilde{\mu}_B(\alpha) = \tilde{\mu}_B(\beta)$$

对于非带电物质,由于电化学势就是化学势,所以上述判据就是化学势判据。由式(2.1.20)出发,可以导出相平衡的离子或溶液的许多性质,对于处理电化学平衡问题十分有用。同样可以证明,在电化学体系中,反应 $0 = \sum_B \nu_B B$ 的平衡条件是

$$\sum_B \nu_B \tilde{\mu}_B = 0$$

练习题

一、选择题

1. 在 373.15 K 和 101 325 Pa 下水的化学势与水蒸气化学位的关系为

(A) $\mu(H_2O,l) = \mu(H_2O,g)$　　(B) $\mu(H_2O,l) < \mu(H_2O,g)$

(C) $\mu(H_2O,l) > \mu(H_2O,g)$　　(D) 不可比较.

2. 在 383.15 K 和 101 325 Pa 下水的化学势与水蒸气化学位的关系为

(A) $\mu(H_2O,l) = \mu(H_2O,g)$　　(B) $\mu(H_2O,l) < \mu(H_2O,g)$

(C) $\mu(H_2O,l) > \mu(H_2O,g)$　　(D) 不可比较.

3. 在 363.15 K 和 101 325 Pa 下水的化学势与水蒸气化学位的关系为

(A) $\mu(H_2O,l) = \mu(H_2O,g)$　　(B) $\mu(H_2O,l) < \mu(H_2O,g)$

(C) $\mu(H_2O,l) > \mu(H_2O,g)$　　(D) 不可比较

4. 在 273.15 K, $2p^\circ$ 时,水的化学势与冰的化学势之间的关系为

(A) $\mu(H_2O,l,\ 2p^0) = \mu(H_2O,s,\ 2p^0)$　　(B) $\mu(H_2O,l,\ 2p^0) < \mu(H_2O,s,2p^0)$

(C) $\mu(H_2O,l,2p^0) > \mu(H_2O,s,2p^0)$　　(D) 不可比较

5. 273.15 K、p^0 时,水的化学势比冰的化学势

(A) $\mu(H_2O,l) = \mu(H_2O,s)$　　(B) $\mu(H_2O,l) < \mu(H_2O,s)$

(C) $\mu(H_2O,l) > \mu(H_2O,s)$　　(D) 无法确定

6. 283.15 K、p^0 时,水的化学势比冰的化学势

(A) $\mu(H_2O,l) = \mu(H_2O,s)$　　(B) $\mu(H_2O,l) < \mu(H_2O,s)$

(C) $\mu(H_2O,l) > \mu(H_2O,s)$　　(D) 无法确定

7. 268.15 K、p^0 时,水的化学势比冰的化学势

(A) $\mu(H_2O,l) = \mu(H_2O,s)$　　(B) $\mu(H_2O,l) < \mu(H_2O,s)$

(C) $\mu(H_2O,l) > \mu(H_2O,s)$　　(D) 无法确定

8. 下列 4 组化学势的比较中,不正确的是

(A) $\mu(H_2O, l, 373.15\ K, 2p^0) > \mu(H_2O, l, 373.15\ K, p^0)$

(B) $\mu(H_2O, g, 374.15\ K, p^0) > \mu(H_2O, l, 374.15\ K, p^0)$

(C) $\mu(H_2O, g, 373.15\ K, 2p^0) > \mu(H_2O, g, 374.15K, p^0)$

(D) $\mu(H_2O, g, 373.15K, 2p^0) > \mu(H_2O, l, 373.15K, p^0)$

9. 已知水在 298.15 K 时的饱和蒸气压为 $0.031\ 25\ p^0$，在 373.15 K 时的饱和蒸气压为 p^0，5 73.15 K 时的饱和蒸气压为 $2.70p^0$。在下列 4 组化学势的比较中，不正确的是

(A) $\mu(H_2O, l, 298.15\ K, 0.312\ 5\ p^0) = \mu(H_2O, g, 298.15\ K, 0.312\ 5p^0)$

(B) $\mu(H_2O, l, 373.15\ K, p^0) = \mu(H_2O, g, 373.15\ K, p^0)$

(C) $\mu(H_2O, l, 573.15\ K, 2.7p^0) = \mu(H_2O, g, 573.15\ K, 2.7p^0)$

(D) $\mu(H_2O, l, 268.15\ K, p^0) > \mu(H_2O, g, 268.15\ K, 0.3125p^0)$

10. 在 300 K、p^0下，两瓶含萘的甲苯溶液，第一瓶为 1 dm^3（溶有 0.5 mol 萘），第二瓶为 2 dm^3（溶有 1.0 mol 萘），若以 μ_1 和 μ_2 分别表示两瓶中萘的化学势，则

(A) $\mu_1 > \mu_2$　　(B) $\mu_1 < \mu_2$

(C) $\mu_1 = \mu_2$　　(D) 不确定

11. NaCl 过饱和溶液中 NaCl 的化学势与纯 NaCl 的化学势相比

(A) $\mu(NaCl, aq) > \mu(NaCl, s)$　　(B) $\mu(NaCl, aq) < \mu(NaCl, s)$

(C) $\mu(NaCl, aq) = \mu(NaCl, s)$　　(D) 不确定

12. NaCl 过饱和溶液中水的化学势与纯水的化学势相比

(A) $\mu(H_2O, aq) > \mu(H_2O, 纯)$　　(B) $\mu(H_2O, aq) < \mu(H_2O, 纯)$

(C) $\mu(H_2O, aq) = \mu(H_2O, 纯)$　　(D) 不确定

13. 关于化学势中标准态，下列叙述不正确的是

(A) 标准态的选择是人为规定的

(B) 纯理想气体的标准态是任意温度、$p = p^0$时的真实态

(C) 纯实际气体的标准态是任意温度、$f = p^0$（即 $p = p^0, \gamma = 1$）且符合理想气体行为的假想态

(D) 标准态的选取不同，热力学函数的改变量不同。

14. 今有 298 K、p^0的 O_2（状态 1）和 323 K、p^0的 O_2（状态 2）各一瓶，则二者 O_2 的化学势

(A) $\mu_1 > \mu_2$　　(B) $\mu_1 < \mu_2$

(C) $\mu_1 = \mu_2$　　(D) 不可比较

15. 在等温等压下，溶剂 A 和溶质 B 形成一定浓度的稀溶液，采用不同浓度，则

(A) 溶液中 A 和 B 的活度不变　　(B) 溶液中 A 和 B 的标准化学势不变

(C) 溶液中 A 和 B 的活度系数不变　　(D) 溶液中 A 和 B 的化学势不变

16. 关于内电位 Φ，外电位 ψ 和表面电位 χ 描述不正确的是

(A) 内电位 Φ 等于在真空中将单位正电荷从无限远处移入体相内部所做的电功，可以实验测量

(B) 外电位 ψ 是指在真空中将单位正电荷从无限远处移至距体相表面约 10^{-6} m 处

所做的电功，可以实验测量

(C)表面电位χ是指单位正电荷由表面附近约10^{-6} m处移入体相内所做的电功，不可测量

(D)Φ分为两部分，$\Phi=\psi+\chi$

17. 关于化学势判据，下面叙述不正确的是

(A)物质总是由化学势较高的相流向化学势较低的相

(B) 在无非体积功的条件下，物质总是由化学势较高的相流向化学势较低的相

(C) 化学势不适宜于带电粒子在相间的传质方向和限度的判据

(D) 带电粒子在相间的传质方向和限度可以用电化学势进行判断

18. 关于电化学势叙述不正确的是

(A)电化学势定义为$\tilde{\mu}=\mu+Z_{B}F\Phi$，即将化学势加上一项电功$Z_{B}F\Phi$

(B) 电推动力与化学推动力方向相同

(C) 电推动力的方向决定于外加电场的方向

(D) 带电粒子总是由电化学势较高的相流向电化学势较低的相

19. 关于电化学势叙述不正确的是

(A)化学势μ_B的严格定义为$\mu_B=\left(\dfrac{\partial G}{\partial n_B}\right)_{T,p,n_C,W_f=0}$

(B) 电化学势μ_B的严格定义为$\tilde{\mu}_B=\left(\dfrac{\partial G}{\partial n_B}\right)_{T,p,n_C}$

(C) 电化学势与化学势的定义没有差别

(D) 对于非带电物种，电化学势就是其化学势

20. 有关Van't hoff等温方程的普遍化，不正确的是

(A)可以得到多组分多相达到平衡时，不但各相的温度、压力相等，而且每一组分在各相中的化学势也相等

(B)可以得到化学平衡的条件是反应物与产物的化学势总和正好相等

(C)可以得到克拉贝龙、开尔文、渗透压、朗格缪尔等重要方程

(D)可以获得有关物质特性

2.2 溶液热力学

由于绝大部分化学反应都是在溶液中进行，因此对溶液性质的研究具有十分重要的意义。广义地说，两种或两种以上物质均匀混合而且彼此呈均匀状态分布者均称为溶液，显然溶液是一个多组分体系。

溶液可分为电解质溶液和非电解质溶液，由于电离和不电离引起质点数目的差异，带电不带电引起质点间作用力强弱的差异，不但二者的依数性表现不同，而且活度、活度系数表达式也有很大差别。电解质溶液和非电解质溶液都可以分为稀溶液、理想溶液和非理想溶液，但在研究和应用上有不同的侧重点。对于电解质溶液，主要研究它的导电性质；对于非电解质溶液，则主要研究它的依数性质。非电解质稀溶液、理想溶液都有严格

的定义;非理想溶液由于引起非理想性的原因不同,又分为正规溶液和无热溶液。电解质无限稀溶液又有其特殊的性质。因此电解质溶液和非电解质溶液需要分开讨论。溶液既有热力学问题,又有动力学问题。本章重点总结、研究非电解质溶液的热力学性质,即平衡性质。

1. 非电解质稀溶液的两个经验定律

(1) Raoult 定律

稀溶液的溶剂遵从 Raoult 定律,即

$$p_A = p_A^* x_A \tag{2.2.1}$$

式中,p_A是在一定温度下溶液上方溶剂 A 的蒸气压;p_A^* 是纯溶剂 A 的饱和蒸气压;x_A是溶剂在溶液中的摩尔分数。可表述为"定温下,在稀溶液中,溶剂的蒸气压等于纯溶剂的蒸气压乘以溶液中溶剂的摩尔分数"。由于 $x_A < 1$,$p_A < p_A^*$,溶剂的蒸气压降低,式(2.2.1)也可改写为

$$\Delta p = p_A^* - p_A = p_A^* x_B$$

即溶剂的蒸气压降低值与溶质的摩尔分数成正比。这是稀溶液的依数性之一。应该注意的是,在计算溶剂的物质的量时,其摩尔质量应该用气态时的摩尔质量。

Raoult 定律是溶液最基本的经验定律之一,溶液的其他性质如凝固点下降、沸点升高等都可以用蒸气压降低来解释。Raoult 定律不但适用于非挥发性的非电解质稀溶液,而且适用于挥发性的双液系。即 $p_A = p_A^* x_A$;$p_B = p_B^* x_B$。将 Raoult 定律应用于电解质稀溶液时,要注意溶质质点数目的变化,要懂得"依数性"的真正含义。

(2) Henry 定律

稀溶液的溶质遵从 Henry 定律,即

$$p_B = k_x x_B = k_m m_B = k_c c_B \tag{2.2.2}$$

式中,k_x、k_m和 k_c是挥发性溶质浓度分别用 x、m 和 c 表示时的亨利常数,其数值决定于温度、压力及溶剂和溶质的性质。p_B 是平衡时液面上该气体的压力。可表述为"在一定温度和平衡状态下,气体在液体里的溶解度和该气体的平衡分压成正比"。在应用亨利定律时必须注意:①溶质在气相和在溶液中的分子状态必须相同;②只有在浓度很稀时溶质才严格服从亨利定律,因而亨利定律实际上是个极限定律;③对于混合气体,亨利定律分别适用于每一种气体,p_B 是平衡时液面上 B 物质的分压。

2. 稀溶液和理想溶液

定温定压下,溶剂遵从 Raoult 定律、溶质遵从 Henry 定律的溶液称为稀溶液。

从微观上,组成稀溶液的 A 分子和 B 分子体积相仿,$\Delta_{mix}V=0$,但 A、A 分子间的作用力f_{A-A},B、B 分子间的作用力f_{B-B}与 A、B 分子间的作用力 f_{A-B}不一样。形成溶液后,内能的改变量不为零;由于溶质 B 很少,只存在f_{A-A}和f_{A-B}。

任一组分在全部浓度范围都遵从 Raoult 定律的溶液称为理想溶液。从微观上,组成理想溶液的 A 分子和 B 分子体积相仿,$\Delta_{mix}V=0$,$f_{A-A} = f_{B-B} = f_{A-B}$,形成溶液后,内能的改变量为零,$\Delta_{mix}U=0$。

3. 稀溶液的依数性

凝固点降低:

$$\Delta T_f = T_f^* - T_f = K_f m_B \tag{2.2.3}$$

式中，T_f^*、T_f 分别为纯溶剂和浓度为 x_A 时溶液的凝固点；K_f 是溶剂 A 的质量摩尔凝固点降低常数；m_B 是溶质 B 的质量摩尔浓度（$mol \cdot kg^{-1}$）。在推导过程中，还得到如下公式：

$$\ln x_A = \frac{\Delta_{fus} H_m(A)}{R}\left(\frac{1}{T_f^*} - \frac{1}{T_f}\right) \tag{2.2.4}$$

式中，x_A 是溶剂 A 的摩尔分数；$\Delta_{fus}H_m(A)$ 为纯溶剂 A 的摩尔熔化热；T_f^*、T_f 分别为纯溶剂和浓度为 x_A 时溶液的凝固点。此式适用于稀溶液或理想溶液。对于任意的溶液，同样假定 $\Delta_{fus}H_m(A)$ 不随温度而变及 ΔT 不大时，以活度代浓度，则有

$$\ln a_A = \frac{\Delta_{fus} H_m(A)}{R}\left(\frac{1}{T_f^*} - \frac{1}{T_f}\right) \tag{2.2.5}$$

由实验测定凝固点降低值 ΔT，可求得该浓度下溶剂的活度，然后根据 $a = x\gamma$，即可求得活度系数。

沸点升高：

$$\Delta T_b = T_b - T_b^* = K_b m_B \tag{2.2.6}$$

式中，T_b^* 和 T_b 分别是纯溶剂和溶液的沸点；K_b 是沸点升高常数；m_B 是溶质 B 的质量摩尔浓度（$mol \cdot kg^{-1}$）。

渗透压：

$$\Pi V = n_B RT \tag{2.2.7}$$

式中，Π 为渗透压；V 是溶液的体积；n_B 是溶质的物质的量。

由于蒸气压降低、沸点升高、冰点下降和渗透压现象本质上出于同一原因，因而可以写出联系它们的关系式：

$$-\ln x_A = \frac{p_A^* - p_A}{p_A^*} = \frac{\Delta_{fus} H_m}{R}\left(\frac{1}{T_f} - \frac{1}{T_f^*}\right) = \frac{\Delta_{vap} H_m}{R}\left(\frac{1}{T_b^*} - \frac{1}{T_b}\right) = \frac{V_{A,m}\Pi}{RT} \tag{2.2.8}$$

4. 理想溶液的通性

①$\Delta_{mix} V = 0$；

②$\Delta_{mix} H = 0$；

③$\Delta_{mix} S = -R\sum_B n_B \ln x_B$； (2.2.9)

④$\Delta_{mix} G = RT\sum_B n_B \ln x_B$；

⑤对理想溶液，Raoult 定律和 Henry 定律没有区别。

5. 吉布斯－杜亥姆和杜亥姆－马居耳公式

吉布斯－杜亥姆公式

在恒温恒压下：

$$\sum_B n_B \mathrm{d}\mu_B = 0 \tag{2.2.10}$$

或

$$\sum_B x_B \mathrm{d}\mu_B = 0 \tag{2.2.11}$$

这个公式表明溶液中各组分的化学势不是彼此无关的，而是通过吉布斯－杜亥姆公式联系在一起。溶液中其他偏摩尔量也具有同样关系，因此更一般的形式为

$$\sum n_B dX_B = 0 \tag{2.2.12}$$

或 $$\sum x_B dX_B = 0 \tag{2.2.13}$$

式中，X_B 代表任一组分的偏摩尔量。

吉布斯－杜亥姆公式一个重要应用是可以从溶质（剂）的活度或活度系数求溶剂（质）的活度或活度系数，即由 a_A 或 γ_A 计算 a_B 或 γ_B（或由 a_B、γ_B 计算 a_A、γ_A），其关系为

$$\mathrm{dln}\frac{a_A}{x_A} = -\frac{x_B}{x_A}\mathrm{dln}\frac{a_B}{x_B} \tag{2.2.14}$$

亦即 $$\mathrm{dln}\gamma_A = -\frac{x_B}{x_A}\mathrm{dln}\gamma_B \tag{2.2.15}$$

杜亥姆－马居耳公式

杜亥姆－马居耳公式是吉布斯－杜亥姆公式的延伸，它主要讨论二组分体系中各组分的蒸气压之间的关系，在恒温恒压下

$$\sum_B x_B \mathrm{dln}p_B = 0 \tag{2.2.16}$$

对于只含 A 和 B 的二组分体系

$$\left(\frac{\partial \ln p_A}{\partial \ln x_A}\right)_T = \left(\frac{\partial \ln p_B}{\partial \ln x_B}\right)_T \tag{2.2.17}$$

$$\frac{x_A}{p_A}\left(\frac{\partial p_A}{\partial x_A}\right)_T = \frac{x_B}{p_B}\left(\frac{\partial p_B}{\partial x_B}\right)_T \tag{2.2.18}$$

这些公式都叫做杜亥姆－马居耳公式，它给出了各组分的分压与组成之间的关系。

在应用化学势判据解决具体问题时，有时必须知道化学势的具体表达式。拉乌尔定律和亨利定律是建立化学势表达式的两个重要桥梁公式。

6. 二元溶液中溶剂和溶质性质的相关性

在 A 和 B 构成的溶液中，化学势 μ_A 和 μ_B 不是相互独立的，它们之间要服从吉布斯－杜亥姆公式。化学势决定着蒸气压，p_A、p_B 之间以及 A 和 B 的许多规律之间都有一定的相互联系。

①μ_A 和 μ_B 的交错关系　由式(2.2.11)，对于二组分体系

$$x_A d\mu_A + x_B d\mu_B = 0$$

移项整理得 $$\left(\frac{\partial \mu_A}{\partial \mu_B}\right)_{T,p} = -\frac{x_B}{x_A} \tag{2.2.19}$$

此结果表明，$(\partial\mu_A/\partial\mu_B)_{T,p} < 0$，即当溶液组成变化时，若 μ_B 增大，则 μ_A 必同时减少，反之亦然。这是因为 $x_A + x_B = 1$，即一个物质得浓度增大，另一物质得浓度必减少，每种物质的化学势一般总是随其浓度增大而增大。

②p_A 和 p_B 的交错关系　在溶液与其蒸气平衡共存时，溶液中 μ_A 和 μ_B 必与气相中 A 和 B 的化学势相等。若将蒸气视为理想气体，根据化学势表达式，在等温等压条件下，可以推导出

$$\left(\frac{\partial p_A}{\partial p_B}\right)_{T,p} = -\frac{x_B p_A}{x_A p_B} \tag{2.2.20}$$

此式表明，$(\partial p_A/\partial p_B)_{T,p}<0$，即当溶液组成变化时，若 p_B 增大，则 p_A 必同时减少，反之亦然，即 p_A 和 p_B 表现出交错关系。

③若一个组分在全部浓度范围内服从拉乌尔定律，则另一个组分也在全部浓度范围内服从拉乌尔定律。

④若溶剂在某一浓度范围内服从拉乌尔定律，则溶质必在相同浓度范围内服从亨利定律。

8. **化学势的各种表达式**

气体

纯理想气体化学势：
$$\mu(T,p)=\mu^0(T)+RT\ln\frac{p}{p^0} \tag{2.2.21}$$
标准态 $\mu^0(T)$，任意温度，$p=p^0=101\ 325$ Pa

纯实际气体化学势
$$\mu(T,p)=\mu^0(T)+RT\ln\frac{f}{p^0} \tag{2.2.22}$$
标准态 $\mu^0(T)$：任意温度，$f=p^0$ 且符合理想气体行为的假想态（即 $p=p^0,\gamma=1$）。

混合理想气体中组分 B 的化学势
$$\mu_B(T,p)=\mu_B^*(T,p)+RT\ln\frac{p_B}{p^0}=\mu_B^*(T,p)+RT\ln x_B \tag{2.2.23}$$
式中，$\mu^*(T,p)=\mu_B^0(T)+RT\ln\frac{p}{p^0}$，$p$ 是总压，$\mu_B^*(T,p)$ 不是标准态时的化学势，是纯 B 气体在指定 T,p 时的化学势。

溶液

①理想溶液中各组分的化学势
$$\mu_B(T,p)=\mu_B^*(T,p)+RT\ln x_B;\quad \mu_B^*(T,p)=\mu_B^0(T)+\int_{p^0}^{p}V_{B,m}\mathrm{d}p$$
式中，$\mu_B^*(T,p)$ 不是标准态时的化学势，而是温度 T、溶液上方总压为 p 时，纯液体 B 的化学势。

②稀溶液中各组分的化学势

溶剂：
$$\mu_A(T,p)=\mu_A^*(T,p)+RT\ln x_A \tag{2.2.24}$$
$\mu_A^*(T,p)$ 不是标准态时的化学势，而是温度 T、溶液上方总压为 p 时，纯溶剂 A 的化学势。

溶质：$\mu_B(T,p)=\mu_B^*(T,p)+RT\ln x_B$；$\quad\mu_B^*(T,p)=\mu_B^0(T)+RT\ln\frac{k_x}{p^0}$
$$\mu_B(T,p)=\mu_B^{\triangledown}(T,p)+RT\ln\frac{m_B}{m^0};\quad \mu_B^{\triangledown}(T,p)=\mu_B^0(T)+RT\ln\frac{k_m\cdot m^0}{p^0} \tag{2.2.25}$$
$$\mu_B(T,p)=\mu_B^{\triangle}(T,p)+RT\ln\frac{c_B}{c^0};\quad \mu_B^{\triangle}(T,p)=\mu_B^0(T)+RT\ln\frac{k_c\cdot c^0}{p^0}$$
$\mu_B^*(T,p)$，$\mu_B^{\triangledown}(T,p)$，$\mu_B^{\triangle}(T,p)$ 均不是标准态时的化学势，均是 T,p 的函数，它们分别为：当 $x_B=1$，$m_B=1\ \mathrm{mol\cdot kg^{-1}}$，$c_B=1\ \mathrm{mol\cdot dm^{-3}}$ 时且服从亨利定律的那个假想态的化学

势。

③非理想溶液中各组分的化学势

溶剂：
$$\mu_A(T,p)=\mu_A^*(T,p)+RT\ln a_{A,x} \tag{2.2.26}$$

$\mu_A^*(T,p)$不是标准态的化学势，而是 $a_{A,x}=1$，即 $x_A=1,\gamma_A=1$ 时的纯组分 A 的化学势。

溶质：
$$\mu_B(T,p)=\mu_B^*(T,p)+RT\ln a_{B,x};\qquad a_{B,x}=\gamma_{B,x}x_B$$
$$\mu_B(T,p)=\mu_B^{\nabla}(T,p)+RT\ln a_{B,m};\qquad a_{B,m}=\frac{\gamma_m\cdot m_B}{m^0} \tag{2.2.27}$$
$$\mu_B(T,p)=\mu_B^{\triangle}(T,p)+RT\ln a_{B,c};\qquad a_{B,c}=\frac{\gamma_c\cdot c_B}{c^0}$$

$\mu_B^*(T,p)$，$\mu_B^{\nabla}(T,p)$和$\mu_B^{\triangle}(T,p)$均不是标准态时的化学势，均是 T,p 的函数，它们分别为当 $a_{B,x}=1$(即 $x_B=1,\gamma_B=1$)，$a_{B,m}=1$(即 $m_B=m^0=1\ \text{mol}\cdot\text{kg}^{-1},\gamma_m=1$)，$a_{B,c}=1$(即 $c_B/c^0=1,\gamma_c=1$)时，且服从亨利定律的那个假想态时的化学势。

应该指出的是，上述公式中标准态选择都是人为规定的。有些是真实状态，有些是假想状态。由于在热力学计算中往往需要的是状态函数的改变量，与标准态有关的一些量在计算过程中消去了，故不影响热力学函数的改变值。

8. 关于化学势、标准态的总结

①理想溶液、稀溶液和非理想溶液化学势表达式可统一表示为

溶剂
$$\mu_A(\text{sln})=\mu_A^0+RT\ln a_A+\int_{p^0}^{p}V_{m,A}\mathrm{d}p \tag{2.2.28}$$

溶质
$$\mu_B(\text{sln})=\mu_B^0+RT\ln a_B+\int_{p^0}^{p}V_{B,m}\mathrm{d}p \tag{2.2.29}$$

其中，A 的标准态为 T,p^0 下的纯 A 液体；溶质 B 的标准态则有三种不同的取法。只有将标准态指定以后，上面的表示式才有具体意义。

②标准态的选择可以分为以下三类。

第一类为纯物质，规定如下：①对纯气体，其标准态是 p^0，温度为任意指定的 T，且具有理想气体行为的状态(对真实气体来说是假想状态)；②对纯液体、纯固体，其标准态压力为 p^0，温度为任意指定 T 的状态。

第二类为混合物，即含一种以上物质的气相、液相和固相。组成混合物的任一物质都等同看待。如理想气体混合物、理想液体混合物(通常称理想溶液)，其标准态规定为温度 T、压力 p^0时纯组分的状态。

第三类为溶液，溶液中溶剂的标准态与混合物相同，溶质的标准态规定为：温度为 T，压力 p^0时，当浓度等于 1($x_B\to 1,m_B=m^0=1\ \text{mol}\cdot\text{kg}^{-1},c_B=c^0=1\ \text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$)且符合亨利定律各自的活度系数也等于 1 的那个假想态，在这些假想态时的标准化学势分别表示为$\mu_{B,x}^0(T,p^0)$，$\mu_{B,m}^0(T,p^0)$ 和 $\mu_{B,c}^0(T,p^0)$。显然这与溶质的 $\mu_B^*(T,p)$，$\mu_B^{\nabla}(T,p)$ 和 $\mu_B^{\triangle}(T,p)$是不同的，主要差别是压力不同，所以数值也不同。在 SI 单位制中，规定标准态的压力必须为标准压力，即 $p^0=101\ 325\ \text{Pa}$。

③对于一个确定状态($T,p,x_B,x_C\cdots$)溶液，其中任一组分 B 的化学势 $\mu_B(\text{sln})$ 及蒸气

压是惟一确定的。这是因为μ_B和p_B是体系的状态函数，只取决于状态，而a_B和γ_B与所取的标准态有关。对于同一个溶液，若选取不同的标准态，则μ_B值相同而a_B值不同，因此只有在指明标准状态后a_B和γ_B才有确定值。在计算活度和活度系数时，应该明确标准态是什么。

9. 非理想性——逸度、逸度系数，活度、活度系数，渗透系数，超额函数，正规溶液和无热溶液

在实际气体、非理想溶液的化学势表达式中，为了保持简洁的形式，引入了逸度、活度的概念。为了表示实际溶液溶剂的非理想性，引入了渗透系数的概念，为了衡量整个溶液的非理想性，引入了超额函数的概念。

逸度

对理想气体，若只有一种纯气体，化学式表达式为

$$\mu(T,p)=\mu^0(T)+RT\ln\frac{p}{p^0} \tag{2.2.30}$$

对混合理想气体任一组分B的化学势

$$\mu_B(T,p)=\mu^0(T)+RT\ln\frac{p_B}{p^0} \tag{2.2.31}$$

对实际气体若把压力换成逸度，则实际气体化学表达式仍能保持和理想气体一样，具有简洁的形式，且具有相同的标准态。即

$$\mu(T,p)=\mu^0(T)+RT\ln\frac{f}{P^0} \tag{2.2.32}$$

式中，$f=p\gamma$称为逸度，f可看做校正过的压力（或有效压力）；γ相当于压力的校正因子，称为逸度系数。

逸度系数的求法

例1. 已知实际气体的状态方程为

$$\frac{pV_m}{RT}=1+\frac{\alpha p}{1+\alpha p}$$

式中，α仅是温度的函数，试导出该气体逸度与压力的关系式。

解：对纯实际气体　　$\mu=\mu^0(T)+RT\ln\frac{f}{p^0}$

当温度恒定时　　$d\mu=RT d\ln f$

当

$$\int_{\ln f^*}^{\ln f}RT d\ln f=\int_{p^*}^{p}V_m dp=\int_{p^*}^{p}RT\left(\frac{1}{p}+\frac{\alpha}{1+\alpha p}\right)dp$$

$$\ln\frac{f}{f^*}=\ln\frac{p}{p^*}+\ln\frac{1+\alpha p}{1+\alpha p^*}$$

当$p^*\longrightarrow 0$时，$1+\alpha p^*\longrightarrow 1$，$f^*\longrightarrow p^*$

$$\ln f=\ln p+\ln(1+\alpha p)=\ln p(1+\alpha p)$$

$$f=p(1+\alpha p)$$

活度

活度的定义，对溶液中的溶剂，是相对于 Raoult 进行校正，其浓度多用摩尔分数x表

示，其参考态是纯溶剂，也叫溶剂型活度和活度系数，定义

$$a_{A,x}=\gamma_A x_A;\qquad \lim_{x_A\to 1}\gamma_A=1 \tag{2.2.33}$$

$a_{A,x}$是A组分用摩尔分数表示的活度，是无量纲量，γ_A称为活度系数，表示实际溶液与理想溶液的偏差，因为对理想溶液，$\frac{p_A}{p_A^*}=x_A$，对于非理想溶液，Raoult定律应修正为

$$\frac{p_A}{p_A^*}=\gamma_A x_A \tag{2.2.34}$$

所以，γ实际上是对Raoult定律的偏差系数。式(2.2.34)提供了一种求溶剂型活度系数的方法。

对溶液中的溶质，是相对于Henry定律进行校正，溶质浓度可用摩尔分数x、质量摩尔浓度m、物质的量浓度c表示，其参考态是$x=1$，$m=1\ \mathrm{mol\cdot kg^{-1}}$，$c=1\ \mathrm{mol\cdot dm^{-3}}$，仍能遵从亨利定律的假想态，也叫溶质型活度和活度系数，定义

$$a_{B,x}=\gamma_{B,x}x_B\qquad \lim_{x_B\to 0}\gamma_{B,x}=1 \tag{2.2.35}$$

$$a_{B,m}=\gamma_{B,m}m_B\qquad \lim_{m_B\to 0}\gamma_{B,m}=1 \tag{2.2.36}$$

$$a_{B,c}=\gamma_{B,c}c_B\qquad \lim_{c_B\to 0}\gamma_{B,c}=1 \tag{2.2.37}$$

式中，$a_{B,x}$、$\gamma_{B,x}$，$\alpha_{B,m}$、$\gamma_{B,m}$，$\alpha_{B,c}$、$\gamma_{B,c}$是B组分浓度分别用摩尔分数x、质量摩尔浓度m、物质的量浓度c表示的活度和活度系数，是无量纲量，γ_B表示实际溶液与稀溶液溶质的偏差，因为对稀溶液中溶质，$p_B=k_x x_B=k_m m_B=k_c c_B$，对于非理想溶液中的溶质，Henry定律应修正为

$$p_B=k_x\cdot x_B\cdot\gamma_{B,x}=k_m\cdot m_B\cdot\gamma_{B,m}=k_c\cdot c_B\cdot\gamma_{B,c} \tag{2.2.38}$$

所以，γ实际上是对Henry定律的偏差系数。式(2.2.38)提供了一种求溶质型活度系数的方法，即

$$\frac{p_B}{k_x}=\gamma_B x_B;\qquad \frac{p_B}{k_m}=\gamma_B m_B;\qquad \frac{p_B}{k_c}=\gamma_B c_B \tag{2.2.39}$$

活度的测定与计算

①蒸气压法　对于溶剂来说，由式(2.2.34)

$$\frac{p_A}{p_A^*}=\gamma_A x_A$$

$$\gamma_A=\frac{p_A}{p_A^*\cdot x_A} \tag{2.2.40}$$

式中，p_A是溶剂蒸气压的实测值。

对于溶质，若浓度用c表示，由式(2.2.39)

$$\frac{p_B}{k_c}=\gamma_B c_B\longrightarrow\gamma_B=\frac{p_B}{k_c\cdot c_B} \tag{2.2.41}$$

式中，p_B是溶质B蒸气压的实测值。亨利系数k_c如前所述，可用外推法求得，即以p_B/c_B对c_B作图，外推至$c_B=0$，则$\left(\frac{p_B}{c_B}\right)_{c_B\to 0}=k_c$，得到了$k_c$，就能根据式(2.2.41)求得活度系数。若

浓度用 m 表示,方法与上述类似。

②凝固点降低法　由式(2.2.5)

$$\ln a_A = \frac{\Delta_{fus}H_m(A)}{R}\left(\frac{1}{T_f^*} - \frac{1}{T_f}\right)$$

$$= -\frac{\Delta_{fus}H_m(A)}{R(T_f^*)^2} \cdot \Delta T \tag{2.2.42}$$

式中,$\Delta T = T_f^* - T_f$。由实验测定凝固点降低值,可求得该浓度下溶剂的活度,然后根据 $a = x\gamma$,即可求得活度系数 γ。

③渗透压法

$$V_{A,m} \cdot \Pi = -RT\ln a_A \quad 或 \quad \ln a_A = -\frac{V_{A,m} \cdot \Pi}{RT} \tag{2.2.43}$$

式中,T 为溶液的温度。实验测定溶剂 A(l)的摩尔体积和溶液的渗透压之后,即可求得溶剂的活度。

④吉布斯-杜亥姆公式法　由式(2.2.15)

$$d\ln\gamma_A = -\frac{x_B}{x_A}d\ln\gamma_B$$

积分得

$$\ln\gamma_A = \int_0^{x_B} -\frac{x_B}{x_A}d\ln\gamma_B \tag{2.2.44}$$

如以$\frac{x_B}{x_A}$对 $\ln\gamma_B$作图,用图解积分即可求得 $\ln\gamma_A$或 $\ln a_A$。这是由溶质活度求溶剂活度的图解积分法。此式的具体应用见下面例6、例7。

应该特别指出的是:非理想溶液溶剂是相对于遵守拉乌尔定律的溶液组分进行浓度校正,溶质是相对于遵守亨利定律的溶液组分进行浓度校正。二者的参考态不同。活度和活度系数是一个相对值,基准态选取不同,数值不同,特点不同。

例 2. 由两种液体所形成的溶液中,组分的蒸气压对拉乌尔定律产生不大的正偏差,如浓度用摩尔分数表示,且选取纯液体为标准态,组分的活度系数必定大于1。如果以组分在稀溶液中服从亨利定律为参考态,则组分的活度系数必定小于1,试解释原因。

解: 这是因为组分的蒸气压对拉乌尔定律产生正偏差,意味着 $f_{A-B} < f_{A-A}$,同时 $f_{A-B} < f_{B-B}$,选取纯液体为标准态,则实测的 p_B大是根据拉乌尔定律算出来的,由于

$$\gamma_B = \frac{p_B}{p_B^* \cdot x_B}, \qquad p_B > p_B^* \cdot x_B$$

所以

$$\gamma_B > 1$$

若选取组分在稀溶液中服从亨利定律为参考态,由于$f_{A-B} < f_{B-B}$,则 $k_{x,B}$大于 p_B^*,由于

$$\gamma_B = \frac{p_B}{k_{x,B} \cdot x_B}, \qquad p_B < k_{x,B} \cdot x_B$$

所以

$$\gamma_B < 1$$

由以上分析可以得出:由两种液体所形成的溶液中,组分的蒸气压对拉乌尔定律产生正偏差,则必对亨利定律产生负偏差。

例 3. 在温度 T 时溶质 B 的蒸气压为 p_B^*，亨利常数为 k_B，溶质 B 的活度可以有以下两种选择：(1) $\lim_{x_B\to 1} a_B = x_B$；(2) $\lim_{x_B\to 0} a'_B = x_B$，设溶液上方的蒸气压为理想气体，则在该温度时两种活度与活度系数的比值：$a_B/a'_B = k_B/p_B^*$；$\gamma_B/\gamma'_B = k_B/p_B^*$。

解：这是因为：$a_B/a'_B = \dfrac{p_B/p_B^*}{p_B/k_B} = k_B/p_B^*$；$\gamma_B/\gamma_B = \dfrac{p_B/p_B^* \cdot x_B}{p_B/k_B \cdot x_B} = k_B/p_B^*$

例 4. 图 2.2.1 为二组分 A 和 B 的 $T-x$ 相图，当组成为 x 的溶液缓缓冷却至温度 T_1 时，液体中 A 的活度随标准态的选择而不同，当以纯固体为标准态时，$a_A = 1$；当以过冷液体为标准态时，$a_A < 1$。

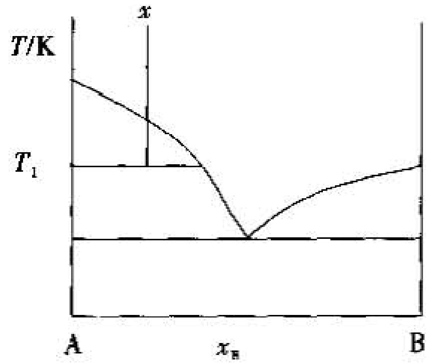


图 2.2.1　A 和 B 的 $T-x$ 相图

解：这是因为：在温度 T_1 时，固液两相平衡

$$\mu_A(s) = \mu_A(l) = \mu_A^*(l) + RT\ln a_A$$

当以纯固体为标准态时，$\mu(s) = \mu^*(l,\text{过冷})$，所以有 $a_A = 1$；

当以过冷液体为标准态时，$\mu(s) = \mu(l) = \mu^*(l) + RT\ln a_A$ $\mu_A(s) < \mu_A^*$ $\therefore a < 1$。

例 5. 标准态的选取对某些物理量有影响的是下述几种物理量中的哪一组？

(A) $f, \mu, \Delta_r G_m^0$　　　　(B) $m, \mu^0, \Delta F$

(C) $a, \mu^0, \Delta_r G_m^0$　　　　(D) $a, \mu, (\partial G/\partial \zeta)_{t,p,W_f} = 0$

解：答案为(C)。

例 6. 在应用式 $\Delta_r G_m^0 = -RT\ln K_a^0$ 计算平衡常数时，对于溶液中的反应，为什么不能直接应用物质的标准摩尔生成吉布斯自由能 $\Delta_f G_m^0$ 求算反应的标准自由能改变量 $\Delta_r G_m^0$

解：物质的标准摩尔生成吉布斯自由能 $\Delta_f G_m^0$ 是指某一温度和标准压力 p^0 下，由稳定态单质生成 1 摩尔物质的摩尔吉布斯自由能变化。而在溶液中进行的反应，它们的标准态非但不是纯态而且有许多不同的规定，特别是溶质可以规定 $m_B = 1\ \text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ 且具有理想溶液性质的态为标准态，也可以规定 $c_B = 1\ \text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 且具有理想溶液性质的态为标准态，因此对溶液不能直接使用 $\Delta_f G_m^0$ 的表值，还必须适当加以校正。例如对溶液中某一反应

$$dD + eE \rightleftharpoons gG + hH$$

若浓度采用物质的量浓度 c（单位为 $\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$），所取标准态为 $c^0 = 1\ \text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$，则各物都处于标准态的反应是

$$dD(c^0)+eE(c^0)=gG(c^0)+hH(c^0)$$

其平衡常数可由下式求出

$$\Delta_r G_m^0 = -RT\ln K_c^0 \tag{2.2.45}$$

$\Delta_r G_m^0$ 的计算应该使用公式

$$\Delta_r G_m^0 = \sum_B \Delta_f G_m^0(\mathrm{B},\mathrm{aq}) \tag{2.2.46}$$

式中，$\Delta_f G_m^0(\mathrm{B},\mathrm{aq}) = \Delta_f G_m^0(\mathrm{B}) + RT\ln\dfrac{1}{c_{sat}}$，$c_{sat}$为 B 在溶液中的饱和溶解度。

例 7. 298 K，101 325 Pa 下，金属 Zn(B)在汞齐中的活度系数 γ_B服从公式

$$\gamma_B = 1-3.92\,x_B$$

试求当 $x_B=0.06$ 时的 a_A、a_B、γ_A和 γ_B的值。

解：γ_B和 a_B可直接由公式求得：

$$\gamma_B = 1-3.92\times0.06=0.764\,8$$

$$a_B = x_B\gamma_B = 0.764\,8\times0.06=0.045\,89$$

由式(2.2.15)

$$\mathrm{d}\ln\gamma_A = -\frac{x_B}{x_A}\mathrm{d}\ln\gamma_B$$

得

$$\mathrm{d}\ln\gamma_A = -\frac{x_B}{1-x_B}\mathrm{d}\ln(1-3.92x_B)$$

$$\mathrm{d}\ln\gamma_A = \frac{3.92x_B}{1-4.92x_B+3.92x_B^2}\mathrm{d}x_B$$

当 $x_B\to0$，$x_A\to1$，$\gamma_A\to1$，所以为了解出方程，将上式从 $x_B\to0$ 到任意 x_B积分

$$\int_{\gamma_A=1}^{\gamma_A}\mathrm{d}\ln\gamma_A = \int_{x_B=0}^{x_B}\frac{3.92x_B}{1-4.92x_B+3.92x_B^2}\mathrm{d}x_B$$

解得

$$\ln\gamma_A = \ln\left[\sqrt{1-4.92x_B+3.92x_B^2}\cdot\left(\frac{x_B-1}{3.92x_B-1}\right)^{0.842\,5}\right]$$

此式即 γ_A与 x_B的具体关系，将 $x_B=0.06$ 代入得

$$\gamma_A = 1.009$$

$$a_A = x_A\gamma_A = 1.009\times(1-0.06)=0.948\,5$$

例 8. 某水溶液中溶质 B 的蒸气压 p_B与 x_B的关系如图 2.2.2 所示。规定 1，选 T,p^0下 $x_B=1$ 且服从亨利定律的假想液体为标准态；规定 2，选 T,p^0 下质量摩尔浓度为 1 mol·kg^{-1}且服从亨利定律的假想液体为标准态。试求：

(1) $a_{B,1}$与 $a_{B,2}$之间的关系；

(2) $x_B\to0$ 时，$a_{B,1}$，$a_{B,2}$，$\gamma_{B,1}$及 $\gamma_{B,2}$之值；

(3) $x_B\to1$ 时，$a_{B,1}$，$a_{B,2}$，$\gamma_{B,1}$及 $\gamma_{B,2}$之值，其中下标 1、2 分别表示规定 1 和规定 2。

解：(1)溶液的蒸气分压 p_B与处理方式无关，即

$$p_B = k_x\cdot a_{B,x} = k_m\cdot a_{B,m}$$

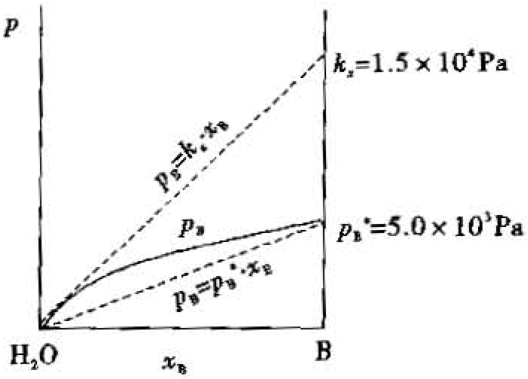


图 2.2.2 例 7 的图示

$$\frac{a_{B,1}}{a_{B,2}}=\frac{k_m}{k_x}$$

下面求亨利常数 k_m。若 $x_B\to0$,则 B 服从亨利定律:

$$p_B=k_x\cdot x_B=k_m\cdot\frac{m_B}{m^0}=k_m\cdot\frac{n_B}{n_A M_A m^0}\approx\left(k_m\cdot\frac{1}{M_A m^0}\right)x_B$$

所以

$$k_x=k_m\cdot\frac{1}{M_A m^0}$$

因此

$$\frac{a_{B,1}}{a_{B,2}}=\frac{k_m}{k_x}=M_A m^0=1.8\times10^{-3}\times1=0.108$$

(2)当 $x_B\to0(m_B\to0)$时,B 服从亨利定律

$$\gamma_{B,1}=1,\qquad \gamma_{B,2}=1$$

$$a_{B,1}=x_B=0,\qquad a_{B,2}=m_B/m^0=0$$

(3)当 $x_B\to1$ 时,B 服从拉乌尔定律而不服从亨利定律,$p_B=p_B^*$,因而

$$\alpha_{B,1}=\frac{p_B^*}{k_x}=\frac{5.0\times10^3}{1.5\times10^4}=0.333\ 3$$

$$a_{B,2}=\frac{p_B^*}{k_m}=\frac{5.0\times10^3}{1.5\times10^4\times0.018}=18.52$$

$$\gamma_{B,1}=\frac{a_{B,1}}{x_B}=0.333\ 3$$

$$\gamma_{B,2}=\frac{a_{B,2}}{m_B/m^0}=0\quad(\text{因为 } x_B\to1,m_B\to\propto)$$

渗透系数

渗透系数 Φ 代替溶剂的活度系数 γ_A,用来表示溶剂的非理想程度。Φ 的定义

$$\mu_A\stackrel{\text{def}}{=\!=}\mu_A^*+\Phi RT\ln x_A\tag{2.2.47}$$

当 x_A 趋近于 1 时,Φ 趋近于 1。

与 $\mu_A=\mu_A^*+RT\ln x_A\gamma_A$ 相比较,得

$$\Phi=\frac{\ln\gamma_A+\ln x_A}{\ln x_A}\tag{2.2.48}$$

Φ 的定义也可写作

$$\Phi = -\frac{x_A}{x_B}\ln x_A\gamma_A \tag{2.2.49}$$

用 Φ 来表示偏差要比用 γ_A 表示更显著。

超额函数

为了表示溶液的非理想程度，可以用活度系数和渗透系数。活度系数可用于溶剂或溶质，渗透系数则只用于溶剂。如果要衡量整个溶液的非理想程度，则用超额函数。定义

$$G^E \xlongequal{\text{def}} \Delta_{mix}G^{re} - \Delta_{mix}G^{id} = \sum_B n_B RT\ln\gamma_B \tag{2.2.50}$$

G^E 是超额吉布斯自由能。它代表实际混合过程的 $\Delta_{mix}G^{re}$ 与理想混合过程中 $\Delta_{mix}G^{id}$ 之差，它既包含了溶剂的活度系数，也包含了溶质的活度系数，因此可以衡量整个溶液的非理想程度。$G^E>0$，表示体系对理想溶液是正偏差，$G^E<0$，表示体系对理想溶液产生负偏差。

类似的有超额热焓 H^E，超额熵 S^E 等，超额体积 V^E 为

$$\begin{aligned} V^E &= \Delta_{mix}V^{re} - \Delta_{mix}V^{id} = \Delta_{mix}V^{re} \\ &= \left(\frac{\partial G^E}{\partial p}\right)_T = RT\sum_B n_B\left(\frac{\partial \ln\gamma_B}{\partial p}\right)_T \end{aligned} \tag{2.2.51}$$

超额热焓 H^E 为

$$\begin{aligned} H^E &= \Delta_{mix}H^{re} - \Delta_{mix}H^{id} = \Delta_{mix}H^{re} \\ &= -T^2\left[\frac{\partial\left(\frac{G^E}{T}\right)}{\partial T}\right]_p = -RT^2\sum n_B\left(\frac{\partial \ln\gamma_B}{\partial T}\right)_p \end{aligned} \tag{2.2.52}$$

超额熵 S^E 为

$$\begin{aligned} S^E &= \Delta_{mix}S^{re} - \Delta_{mix}S^{id} = -\left(\frac{\partial G^E}{\partial T}\right)_p \\ &= R\sum_B n_B\ln\gamma_B - RT\sum_B n_B\left(\frac{\partial \ln\gamma_B}{\partial T}\right)_p \end{aligned} \tag{2.2.53}$$

且

$$G^E = H^E - TS^E$$

超额化学势 μ_B^E 为

$$\mu_B^E = \left(\frac{\partial G^E}{\partial n_B}\right)_{T,p,n_c} = RT\ln\gamma_B \tag{2.2.54}$$

正规溶液和无热溶液

由上式可知，若 $H^E \gg TS^E$ 或 $S^E=0$，此时溶液的非理想性完全是由混合热效应引起的，这种非理想溶液称为正规溶液，正规溶液中各组分的活度系数的对数与 T 成反比：

$$\ln\gamma_B \propto \frac{1}{T} \tag{2.2.55}$$

若 $TS^E \gg H^E$ 或 $H^E=0$，则 $G^E = -TS^E$，此时溶液的非理想性完全是由熵效应引起的，这种非理想溶液称为无热溶液，无热溶液中各组分的活度系数均与 T 无关。

$$\left(\frac{\partial \ln\gamma_B}{\partial T}\right)_p = 0 \tag{2.2.56}$$

例 9. 323 K 时，醋酸(A)和苯(B)组成二组分溶液，各组分在气液平衡时，气相中的分压分别为 p_A 和 p_B，A 组分在液相中的摩尔分数为 x_A。x_A 与 p_A、p_B 的关系经实验测定如下表所示：

x_A	0	0.083 5	0.297 3	0.660 4	0.993 1	1.00 0
p_A/Pa	—	1 535	3 306	5 360	7 293	7 333
p_B/Pa	35 197	33 277	28 158	18 012	466.6	–

假定蒸气为理想气体，当 A 在溶液中的摩尔分数为 0.660 4 时：

(1) 以拉乌尔定律为基准，求 A 和 B 的活度和活度系数；

(2) 以亨利定律为基准，求 B 的活度和活度系数；

(3) 求 298 K 时上述组分的超额吉布斯自由能和混合吉布斯自由能。

解：从实验数据可知 $p_A^* = 7\ 333$ Pa，$p_B^* = 35\ 197$ Pa。活度 $a_B = \dfrac{f_B}{f_B^*}$，若蒸气视为理想气体，则活度可以写成 $a_B = \dfrac{p_B}{p_B^0}$。当以拉乌尔定律为基准时，选择纯液体为标准态 $p_B^0 = p_B^*$，当以亨利定律为基准时，以极稀溶液为参考态 $p_B^0 = k_B$。

(1)
$$a_A^R = \frac{p_A}{p_A^*} = \frac{5\ 360\ \text{Pa}}{7\ 333\ \text{Pa}} = 0.731\ 0$$

$$a_B^R = \frac{p_B}{p_B^*} = \frac{18\ 012\ \text{Pa}}{35\ 197\ \text{Pa}} = 0.511\ 7$$

$$\gamma_A^R = \frac{a_A^R}{x_A} = \frac{0.731\ 0}{0.664\ 0} = 1.101$$

$$\gamma_B^R = \frac{a_B^R}{x_B} = \frac{0.511\ 7}{1 - 0.664\ 0} = 1.507$$

(2) 亨利常数可选择最稀的一点：$x_A = 0.993\ 1$，$x_B = 0.006\ 9$ 进行计算：因为稀溶液溶质服从亨利定律 $p_B = k_x x_B$

$$k_x = \left(\frac{p_B}{x_B}\right)_{x_B,\min} = \frac{466.6\ \text{Pa}}{0.006\ 9} = 67\ 623\ \text{Pa}$$

$$a_B^H = \frac{p_B}{k_x} = \frac{18\ 012\ \text{Pa}}{67\ 623\ \text{Pa}} = 0.266\ 4$$

$$\gamma_B^H = \frac{a_B^H}{x_B} = \frac{0.266\ 4}{1 - 0.660\ 4} = 0.784\ 5$$

(3)
$$\begin{aligned}G^E &= \Delta_{mix}G^{re} - \Delta_{mix}G^{id} = \sum_B n_B RT\ln\gamma_B^R \\ &= (8.314\ \text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1})(298\ \text{K})(0.660\ 4\ \text{mol}) \times \ln 1.101 \\ &\quad + 0.339\ 6\ \text{mol} \times \ln 1.507) \\ &= 511.4\ \text{J}\end{aligned}$$

练习题

一、选择题

1. 关于溶液性质的下列说法中正确的是

(A) 理想溶液中分子间存在作用力，只不过$f_{A-A}=f_{A-B}=f_{B-B}$，理想溶液中各组分的蒸气一定是理想气体

(B) 溶质服从亨利定律的溶液一定是极稀溶液

(C) 溶剂服从拉乌尔定律，其蒸气不一定是理想气体

(D) 溶剂中只有加入不挥发溶质其蒸气压才下降

2. 关于稀溶液依数性的下列表述中不正确的是

(A) 在通常实验条件下依数性中凝固点降低是最灵敏的一个性质

(B) 用热力学方法推导依数性公式时都要应用拉乌尔定律或亨利定律

(C) 凝固点公式只适用于固相是纯溶剂的系统

(D) 依数性都可以用来测定溶质的相对分子量

3. 液体B比液体A易于挥发，在一定温度下向纯A液体中加入少量纯B液体形成稀溶液，下列几种说法中正确的是

(A)该溶液的饱和蒸气压必高于同温度下纯液体A的饱和蒸气压

(B)该液体的沸点必低于相同压力下纯液体A的沸点

(C)该液体的凝固点必低于相同压力下纯液体A的凝固点(溶液凝固时析出纯固态A)

(D)该溶液的渗透压为负值

4. A和B组成理想溶液，下列叙述不正确的是

(A)分子间没有作用力；$\Delta_{mix}H=0$

(B)A分子和B分子体积大小相近；$\Delta_{mix}V=0$

(C)A－A分子，A－B分子，B－B分子间作用力大小相近

(D)对理想溶液，拉乌尔定律和亨利定律没有区别

5. 活度系数、渗透系数和超额函数都是用来表示溶液的非理想性，不确切的是

(A)活度系数只用于溶质

(B)渗透系数只用于溶剂

(C)若衡量整个溶液的非理想程度，则用超额函数

(D)正规溶液的非理想性完全是由混合热效应引起的

(E)无热溶液的非理想性完全是由混合熵引起的

6. 下述说法不正确的是

(A)溶液的化学势等于溶液中各组分的化学势之和

(B)对于单组分，化学势等于其Gibbs自由能，对于多组分化学势等于其偏Gibbs自由能

(C)稀溶液溶剂服从Raoult定律，溶质服从Henry定律

(D)理想溶液任一组分在其全部浓度范围内服从 Raoult 定律

7. 对于 A、B 组成的双液系，下面说法不正确的是

(A)当溶液组成变化时，若 μ_B增大，则 μ_A必同时减少，反之亦然

(B)当溶液组成变化时，若 p_B增大，则 p_A必同时减少，反之亦然

(C)当溶液组成变化时，若 A 的偏摩尔量增大，则 B 的偏摩尔量必同时减少，反之亦然

(D) 当溶液组成变化时，若 A 的偏摩尔量增大，则 B 的偏摩尔量不一定同时减少

8. 下面说法不正确的是

(A)若一个组分在全部浓度范围内服从拉乌尔定律，则另一个组分也在全部浓度范围内服从拉乌尔定律

(B)若溶剂在某一浓度范围内服从拉乌尔定律，则溶质必在相同浓度范围内服从亨利定律。

(C)由 A、B 两种挥发性液体所形成的溶液中，若组分 A 的蒸气压对拉乌尔定律产生正偏差，则组分 B 的蒸气压必对亨利定律产生负偏差

(D) 由 A、B 两种挥发性液体所形成的溶液中，若组分 A 的蒸气压对拉乌尔定律产生正偏差，则组分 A 的蒸气压必对亨利定律产生负偏差

9. 下面说法不正确的是

(A) 对于一个确定状态溶液，其中任一组分 B 的化学势及蒸气压惟一确定的。

(B) μ_B和 p_B是体系的状态函数，只取决于状态

(C) a_B和 γ_B与所取的标准态有关，只有在指明标准状态后 a_B和 γ_B才有确定值

(D) 对于同一个溶液，若选取不同的标准态，则 μ_B值不同。

10. 下列公式中与拉乌尔定律无关的是

(A) $p_A = p_A^* \cdot a_A$　　(B) $-(p_A - p_A^*)/p_A^* = x_B$

(C) $f_A = f_A^* \cdot x_A$　　(D) $p_A = p\,x_A$

11. 已知挥发性纯溶质 A 液体的蒸气压为 67 Pa，纯溶剂 B 的蒸气压为 26 665 Pa，该溶质在此溶液中的饱和溶液的物质的量的分数为 0.02，则此饱和溶液(假设为理想液体混合物)的蒸气压为

(A) 600 Pa　　(B) 26 133 Pa

(C) 26 198 Pa　　(D)599 Pa

12. 已知 373 K 时液体 A 的饱和蒸气压为 133.24 kPa，液体 B 的饱和蒸气压为 66.62 kPa。设 A 和 B 形成理想溶液，当溶液中 A 的物质的量分数为 0.5 时，在气相中 A 的物质的量分数为

(A)1　　(B)1/2

(C)2/3　　(D)1/3

13. 298 K 时，HCl(g, $Mr = 36.5$)溶解在甲苯中的亨利常数为 245 kPa · kg · mol^{-1}，当 HCl(g)在甲苯溶液中的浓度达 2% 时，HCl(g)的平衡压力为

(A) 137 kPa　　(B) 11.99 kPa

(C) 4.9 kPa　　(D) 49 kPa

14. 2 mol A 物质和 3 mol B 物质在等温等压下混合形成液体混合物，该系统中 A 和 B 的偏摩尔体积分别为 $1.79\times10^{-5}\ m^3\cdot mol^{-1}$、$2.15\times10^{-5}\ m^3\cdot mol^{-1}$，则混合物的总体积为

(A) $9.67\times10^{-5}\ m^3$　　(B) $9.85\times10^{-5}\ m^3$

(C) $1.003\times10^{-4}\ m^3$　　(D) $8.95\times10^{-5}\ m^3$

15. 已知水在正常冰点时的摩尔融化热 $\Delta_{fus}H_m=6\ 025\ J\cdot mol^{-1}$，某水溶液的凝固点为 258.15 K，该溶液的浓度 x_B 为

(A) 0.857 1　　(B) 0.142 9

(C) 0.935 3　　(D) 0.064 7

16. 已知 $H_2O(l)$ 在正常沸点时的汽化热为 $40.67\ kJ\cdot mol^{-1}$，某不挥发性物质 B 溶于 $H_2O(l)$ 后，其沸点升高 10 K，则该物质 B 在溶液中的物质的量为

(A) 0.290　　(B) 0.710

(C) 0.530　　(D) 0.467

17. 在 288 K 时 $H_2O(l)$ 的饱和蒸气压为 1 702 Pa，0.6 mol 的不挥发性溶质 B 溶于 0.540 kg H_2O 时，蒸气压下降 42 Pa，溶液中 H_2O 的活度系数 γ_x 应该为

(A) 0.980 4　　(B) 0.975 3

(C) 1.005　　(D) 0.994 8

18. 二元溶液中，B 组分的 Henry 系数等于同温度纯 B 的蒸气压。按 Raoult 定律定义活度系数

(A) $\gamma_A>\gamma_B$　　(B) $\gamma_A=\gamma_B=1$

(C) $\gamma_B>\gamma_A$　　(D) $\gamma_A\neq\gamma_B\neq1$

19. 两液体的饱和蒸汽压分别为 p_A^*，p_B^*，它们混合形成理想溶液，液相组成为 x，气相组成为 y，若 $p_A^*>p_B^*$，则

(A) $y_A>x_A$　　(B) $y_A>y_B$

(C) $x_A>y_A$　　(D) $y_B>y_A$

20. 598.15 K 时，$x_{Hg}=0.497$ 的汞齐与气相达成平衡，气相中汞的蒸气压为纯汞在相同温度下饱和蒸气压的 43.3%，该汞齐中汞的活度系数为

(A) 1.15　　(B) 0.87

(C) 0.50　　(D) 0.43

21. 在 298 K 时，某纯液体蒸气压为 11 732 Pa，当有 0.2 mol 非挥发性溶质溶于 0.8 mol 的该液体中时，溶液的蒸气压为 5 332 Pa，设蒸气为理想气体，则溶液中溶剂的活度系数为

(A) 2.27　　(B) 0.568

(C) 1.80　　(D) 0.23

二、填空题

1. 300 K 下，1 mol A 与 1 mol B 形成理想溶液，此过程的 $\Delta_{mix}V=$______；$\Delta_{mix}H=$______；$\Delta_{mix}S=$______________；$\Delta_{mix}G=$______________。

2. 在298.15 K时，向甲苯摩尔分数为0.6的苯－甲苯理想溶液(大量)中，加入1 mol苯，此过程的 $\Delta_{mix}H$ = ________；$\Delta_{mix}S$ = ________；$\Delta_{mix}G$ = ________。

3. 从微观上，组成稀溶液的A分子和B分子体积相仿，因而 $\Delta_{mix}V$ = ______；但A、A分子间的作用力 f_{A-A}，B、B分子间的作用力 f_{B-B} 与A、B分子间的作用力 f_{A-B} 不一样。形成溶液后，内能的改变量 $\Delta_{mix}U$ ________；由于溶质很少，只存在 f_{A-A} 和 f_{A-B}。

4. 从微观上，组成理想溶液的A分子和B分子体积相仿，$\Delta_{mix}V$ = ______，f_{A-A} = f_{B-B} = f_{A-B}，形成溶液后，内能的改变量 $\Delta_{mix}U$ = ________。

5. 在应用亨利定律时，溶质在气相中和在溶液中的分子状态________。

6. 利用凝固点降低法求活度的公式为________；利用蒸气压法求活度的公式为________；利用渗透压法求活度的公式为________。

7. 联系蒸气压降低、沸点升高、冰点下降和渗透压的关系式为________。

8. 吉布斯－杜亥姆公式为________，它表明溶液中各组分的化学势以及其他偏摩尔量不是彼此无关的，而是通过吉布斯－杜亥姆公式联系在一起。

9. 杜亥姆－马居耳公式为________，它给出了各组分的分压与组成之间的关系。

10. 标准态的选择可以分为三类。对纯气体，其标准态为______，对纯液体、纯固体其标准态为______。第二类为混合物，其标准态规定为________。第三类为溶液，溶液中溶剂的标准态与______相同，溶质的标准态规定为________。

三、计算题

1. 已知实际气体的状态方程为：

$$pV_m = RT + Bp + Cp^2 + \cdots$$

求该气体的逸度表达式。

2. 300 K时，液态A的蒸气压为37.33 kPa，液态B的蒸气压为22.66 kPa，当2 mol A与2 mol B混合后，液面上方蒸气压力为50.66 kPa，在蒸气中A的摩尔分数为0.6，假定蒸气为理想气体。

(1) 求溶液中A和B的活度；

(2) 求溶液中A和B的活度系数；

(3) 求 $\Delta_{mix}G$；

(4) 若溶液是理想溶液，则 $\Delta_{mix}G^{id}$ 为多少？

3. 有一水溶液中含有非挥发性溶质，在298 K及 p^0 时，蒸气压为3 121 Pa，已知纯水在该温度下的饱和蒸气压为3 166 Pa，试求：

(1) 水溶液在 p^0 下的凝固点；

(2) p^0 下的沸点；

(3) 298.15 K时的渗透压。

已知水的 K_f = 1.86 K · mol^{-1} · kg；K_b = 0.52 K · mol^{-1} · kg。设此溶液为理想溶液。

4. 15 ℃时，将1 mol NaCl溶于4.559 mol水，此溶液的蒸气压为596.5 Pa，已知在此温度下，纯水的饱和蒸气压为1 705 Pa，试求：

(1)此溶液中水的活度系数为多少?

(2)溶液中水和纯水的化学势相差多少?

5. 已知293 K时纯苯的蒸气压为10 013 Pa,当气相中HCl的分压为101 325 Pa时,HCl在苯中的摩尔分数为0.042 5,试问293 K时当HCl的苯溶液的总蒸气压为101 325 Pa时,100 g苯里可溶解多少克HCl?

6. 333 K时,溶液A和溶液B完全反应,蒸气压分别等于40.0 kPa和80.0 kPa。在该温度时A和B形成一个非常稳定的化合物AB,AB的蒸气压为13.3 kPa,假定由A和B组成的溶液为理想溶液,求:333 K时,一个含有1 mol A和4 mol B的溶液的蒸气压和蒸气组成。

2.3 相平衡

相平衡的主要内容有单组分体系两相平衡的克拉贝龙(Clapeyron)方程、相律、相图杠杆规则等。相律建立在热力学基础之上,相图由实验数据绘制。难点在相律,关键在于组分数的确定。重点在二组分体系的固液相图,关键在于固溶体的确定。复杂相图都是由简单相图组合而成。需要掌握的知识还有,如何由步冷曲线或实验数据绘制相图,以及由物系点绘制步冷曲线。对二级相变应了解其基本概念。

1. 单组分体系两相平衡的克拉贝龙(Clapeyron)方程

将热力学基本理论或化学势判据应用于单组分体系两相平衡,得到了克拉贝龙方程

$$\frac{dp}{dT}=\frac{\Delta H}{T\Delta V} \tag{2.3.1}$$

它给出了单组分两相平衡时压力与温度的关系,对任何纯物质的两相平衡体系都适用。

对于有气相参加的两相平衡,若忽略凝聚相的体积,并假定蒸气是理想气体,则可以得到克劳修斯-克拉贝龙方程。当物质的量为1 mol时,有

$$\frac{d\ln p}{dT}=\frac{\Delta_{vap}H_m}{RT^2} \tag{2.3.2}$$

式中,$\Delta_{vap}H_m$ 是该液体的摩尔蒸发热。若假定 $\Delta_{vap}H_m$ 与温度无关,积分上式,得

$$\ln\frac{p_2}{p_1}=\frac{\Delta_{vap}H_m}{R}\left(\frac{1}{T_1}-\frac{1}{T_2}\right) \tag{2.3.3}$$

式(2.3.3)有三种用法。

2. 蒸气压与外压的关系

$$d\ln p_g=\frac{V_m(l)}{RT}dp_e \tag{2.3.4}$$

$V_m(l)$可看做与压力无关,上式积分后得

$$\ln\frac{p_g}{p_g^*}=\frac{V_m(l)}{RT}(p_e-p_g^*) \tag{2.3.5}$$

式中,p_g^* 是没有惰性气体存在时液体的饱和蒸气压;p_g 是有惰性气体存在时总压为 p_e 时

的饱和蒸气压。若外压增加$(p_e - p_g^*) > 0$，则$p_g > p_g^*$，液体的蒸气压随外压的增加而增大。

3. 相律

将热力学基本原理应用于多相平衡体系，得到了多相平衡体系的一个重要规律，即相律

$$f + \Phi = C + n \tag{2.3.6}$$

式中，f是自由度数，即保持平衡体系中相的数目不变时，体系独立可变的强度因素的数目，一般指温度、压力和组成；Φ是相的数目；C是组分数。

$$C = S - R - R' \tag{2.3.7}$$

式中，S代表物种数，R为体系内各物种之间存在的独立的化学平衡的数目；R'为独立的浓度限制。

n除了温度、压力外，还包括体系受磁场、重力场的影响。若不考虑外力场的影响，则相律表达式为

$$f + \Phi = C + 2 \tag{2.3.8}$$

若温度和压力有一个已经固定，则相律可表示为

$$f^* + \Phi = C + 1 \tag{2.3.9}$$

若温度和压力都固定，则相律为

$$f^{**} + \Phi = C + 0 \tag{2.3.10}$$

f^*和f^{**}称为条件自由度。相律是一个定性规律，它可以给出相平衡体系中有几个相，但不能指出是哪些相。

利用相平衡中这些普遍规律，再结合物质特性，就能解决相平衡中的各种问题。所谓物质特性是指由实验得到的各种物质的相图。

4. 有关相律的基本概念

(1)相和相数

体系中，物理性质和化学性质完全均一的部分总称为一个“相”，相与相之间有明显的界面，越过界面时物理或化学性质发生突变。相的数目称为“相数”，用Φ表示。相平衡体系中气相、液相和固相的数目存在以下规律：一个体系中无论有多少种气体，最多只能有1个气相；由于不同种液体的相互溶解度不同，一个体系中可以出现一个、两个、有时甚至有3个液相共存；合金的固溶体是一个相，除固溶体外，体系含有多少种固体就有多少个相。

(2)物种数和组分数

体系中一共含有多少种化学物质，这一数目称为体系的“物种数”，用符号S表示。

以这S种物质作为反应物及产物，所发生的独立的化学反应的数目，称为“独立化学平衡数”，用符号R表示。对于比较复杂的体系，R可根据下面简单的方法求算：

设所讨论的体系中包括H_2、CH_4、C_2H_6、C_3H_8四种物质，假定这些物质都是由原子组成，即

$$2H = H_2$$
$$C + 4H = CH_4$$

$$2C + 6H = C_2H_6$$
$$3C + 8H = C_3H_8$$

从这四个方程式中，消去原子，得到

$$(a)2CH_4 = C_2H_6 + H_2$$
$$(b)3CH_4 = C_3H_8 + 2H_2$$

(a)、(b)就是体系中独立的反应，所以 $R = 2$。

在这 S 种物质中，如果有几种物质在同一相中的浓度总能保持某种数量关系，那么所能存在的独立浓度关系式的数目，称为"独立浓度限制数"，用 R' 表示。要特别注意"独立"和"同一相"两个关键词。

体系的组分数用 C 表示，定义

$$C = S - R - R'$$

(3) 自由度和自由度数

在不引起旧相消失和新相形成的前提下，可在一定范围内自由变动的强度性质，称为体系在指定条件下的"自由度"。通常是温度、压力和浓度。指定条件下体系一共有几个自由度，这一数目称为"自由度数"，用符号 f 表示。相图中自由度就是坐标，平面图中，自由度最大为 2。

(4) 相律表达式中的 2

要特别注意相律表达式中的 2，指的是温度和压力。一般来说，相平衡是各相的温度相等，压力相等。但对渗透压体系，两相的压力不相等，应特别注意。

例 10. 含 KNO_3 和 NaCl 的水溶液与纯水达渗透平衡，指出物种数、组分数、相数和自由度数。

解： $S = 3,\ R = 0,\ R' = 0$

$C = 3$

$\Phi = 2$

体系总变量数 $T,\ p_1,\ p_2,\ x_{KNO_3},\ x_{NaCl}$ 共 5 个；

平衡条件数 $\mu_{H_2O}(sln) = \mu_{H_2O}(H_2O)$ 共一个；

$$f = 平衡体系总变量 - 平衡变量间的关系数 = 5 - 1 = 4$$

若直接用相律表达式

$$f = C - \Phi + 3 = 3 - 2 + 3 = 4\ (之所以加 3，就是因为两个压力)。$$

5. 相图

对于二组分体系，有 7 种基本相图，其他复杂相图是这些基本相图的组合。

二组分体系的 7 种基本相图的简介如下：

(1) 气液相图

① 完全互溶双液系的气液平衡的 $T \sim x$ 图有两种，见图 2.3.1 中(a)和(b)。

(a) 二组分理想溶液，以及对拉乌尔定律产生不大正偏差的二组分非理想溶液，其沸点处于纯 A 和纯 B 的沸点之间。

(b) 对拉乌尔定律产生正偏差，在 $p \sim x$ 图上有最高点，在 $T \sim x$ 图上具有最低恒沸点。还有对拉乌尔定律产生负偏差，在 $p \sim x$ 图上有最低点，在 $T \sim x$ 图上具有最高恒沸

点，属同一类型。

（2）液液相图

部分互溶双液系的液－液平衡的 $T \sim x$ 图。最常见的为具有最高会溶温度的类型，如图2.3.1中(c)。图中帽形区为两相区，帽形区外为单相区，ab 为联结线，c 为物系点，a、b 为相点，表示一对共轭溶液的组成。

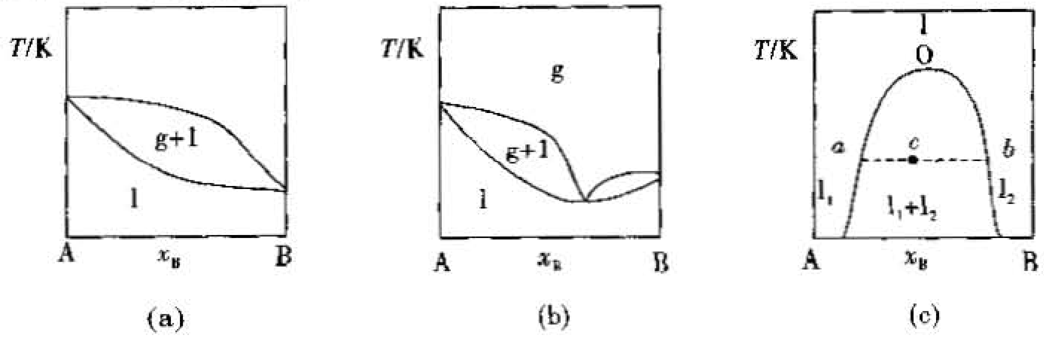


图2.3.1　气－液相图(a)、(b)和液－液相图(c)

（3）固液相图

固液相图有4种（见图2.3.2）。其中固相完全不互溶的有：(d)简单低共熔混合物体系；(e)形成稳定化合物（又称具有相合熔点化合物）体系；(f)形成不稳定化合物（又称不相合熔点化合物）体系；(g)固相部分互溶体系，体系具有一个低共熔点。

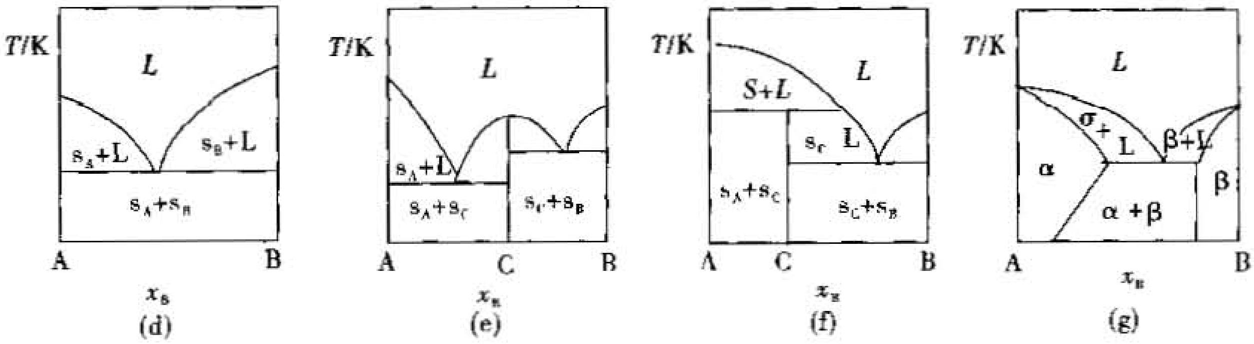


图2.3.2　固－液相图

另外，水盐体系（如 $H_2O-(NH_4)_2SO_4$ 体系）相图和(d)属同一类型，固相部分互溶，体系有一个转熔温度（如Cd－Hg相图，见图2.3.3）和(g)属同一类型。

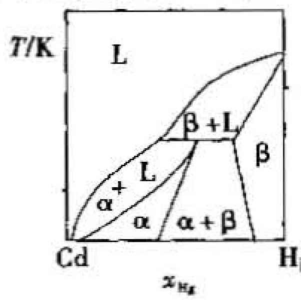


图2.3.3　固相部分互溶，体系有一个转熔温度相图

二组分体系 $T\sim x$ 相图有以下共同特征：

①图中的水平线都是三相线。

②图中垂线都表示化合物。如果是稳定化合物，垂线顶端与曲线相交。如果是不稳定化合物，垂线顶端与一水平线相交。

③固溶体的特征为：围成固溶体的线段中不含三相水平线。

④杠杆规则只能适用于两相区。

6. 相图的规律性

上述相图表面上互不相干，实际上它们往往可以相互演变与组合，较复杂的相图都是由上述7张基本相图按一定规律组合而成的。水－正丁醇体系的气～液相图见图2.3.4，可以看作是图2.3.1中(b)和(c)的组合。

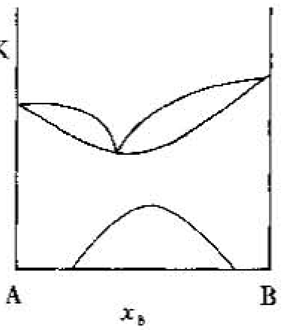


图2.3.4　水－正丁醇体系的气－液相图

如图2.3.5Ag－Cd体系的 $T\sim x$ 图，实际上是图2.3.3固相部分互溶，体系有一个转熔温度相图的组合。只要根据固溶体无三相水平线的特征，先确定 α、β、γ、δ、η 和 θ 6个固溶体，所有各相区的相态就会迎刃而解。

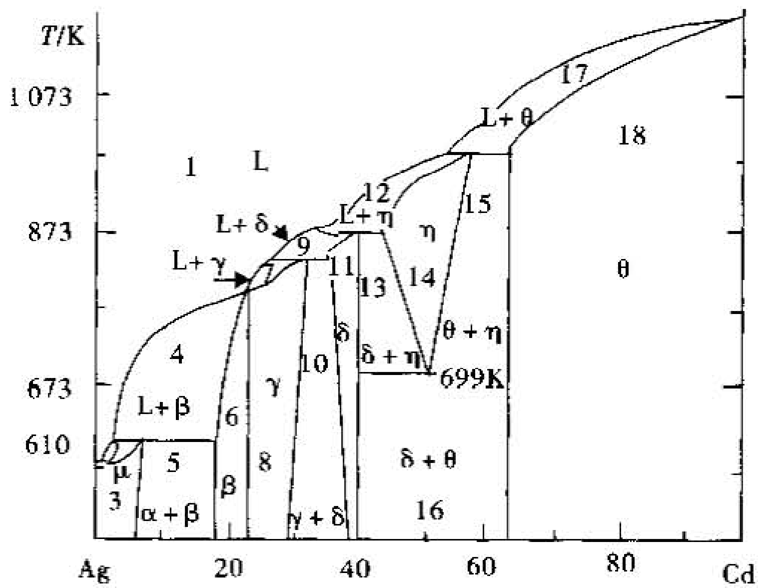


图2.3.5　Ag－Cd体系的 $T\sim x$ 图

相图具有严格的结构。相图的坐标是描述状态的强度性质，一元相图（即单组分相

图)通常是 $p \sim T$ 图,二元相图通常是等压下的 $T \sim x$ 图。相图由若干相区组成,每个相区是点的集合,可以是一个点,也可以是无穷多个点(此时相区为线或面)。相图中每个点都有明确的物理意义,分为物系点和相点,物系点只表示系统的整个状态,而相点表示各相的具体状态,平衡共存的各相必在同一条水平线上。处在一定状态下的每一相在相图中只与相图中惟一的一个点相对应,但相图中的一个点有时未必只对应一个相,即不同的相点有时可重合。当 Φ 个相的相态不同而描述状态的变量相同时相点即重合,例如纯物系的三相点和二元恒沸物的气、液平衡点。

在相图中,相区彼此之间有确定的关系,相区按一定规则构成整个相图。这些规则是:

①任何两相区的两侧必是单相区,而且它们所代表的相态分别是两相区所包含的两种状态。因此,只要确定了相图中的单相区,两相区的确定便迎刃而解。

②任何三相线都是水平线,在无相点重合的情况下三个相点分别位于水平线的两端和中间的某个交叉点,即三相线的两端分别顶着两个单相区,同时中间与另一个单相区相连。这一规则既可以用来确定三相线的意义,又能帮助确定某些单相区的存在。

③在临界点以下,任何相数相同的相区都不可能上下毗邻。即纵向观看相图,一个 Φ 相区绝不会与另一个 Φ 相区连接,由 Φ 相区到另一个 Φ 相区必定要经过 $\Phi \pm n$(n 为整数)个相区,故相图中的相区是上下交错的,称相区交错规则。这是相律的必然结论。只要建立起相图演变与组合的观点,同时掌握相图结构的规律性,就能够正确地读懂一些较复杂的相图。

7. 有关相图的基本概念

(1)一定要在相律指导下研究相图

单组分体系,$f = C - \Phi + 2$,$C = 1$,故 $f = 3 - \Phi$。

f 最小为零,所以单组分体系最多3相(即气、固、液)共存;Φ 最小为1,所以单组分体系最多2个自由度,即温度 T 和压力 p。

在单组分体系相图上,分单相面、两相线和三相点。面上的自由度为2,线上的自由度为1,点上的自由度为零。绝不会有任何区域的自由度大于2。

二组分体系,$f = C - \Phi + 2$,$C = 2$,故 $f = 4 - \Phi$。

f 最小为零,所以二组分体系最多4相(即气、固(A)、固(B)、液)共存;Φ 最小为1,所以单组分体系最多3个自由度,即温度 T、压力 p 和组成 x_A(或 x_B)。但二组分体系平面 $T-x$ 相图,是在 p = 常数的情况下作出的,此时相律为

$$f = C - \Phi + 1 = 3 - \Phi$$

所以分析二组分 $T-x$ 图,和单组分体系一样,f 最小为零,最多3相共存;Φ 最小为1,最多2个自由度,即温度 T 和组成 x。二组分体系的等压相图上,绝不会有任何区域的自由度大于2。

三组分体系,$f = C - \Phi + 2$,$C = 3$,故 $f = 5 - \Phi$。

f 最小为零,所以三组分体系最多5相共存;Φ 最小为1,最多4个自由度,即温度 T、压力 p 和组成 x_1、x_2。为了能在平面上展示三组分体系相图,采用规定温度和压力的方法。此时条件自由度为

$$f^{**} = C - \Phi + 0 = 3 - \Phi$$

f^{**} 最小为零,最多3 相共存;Φ 最小为 1,最多 2 个自由度,即组成 x_1、x_2。浓度采用等边三角形表示。

(2)三相点与冰点

水的三相点是单组分体系的三相平衡,温度为 273.16 K,并以此来规定热力学温标,压力为610.62 Pa。冰点是被空气饱和了的水在大气压力下的凝固点,实际上已成为二组分体系的三相平衡。温度为 0 ℃或 273.15 K,压力是 p^0,即 101.325 kPa,冰点随外压而变。

(3)恒沸物与化合物

恒沸物分最高恒沸物与最低恒沸物,与化合物相同的是:具有固定的组成与沸点,气相与液相组成相同;与化合物不同的是:恒沸物的组成随外压而变,化合物的组成则不随外压而变。所以恒沸物不是化合物。

(4)物系点和相点

在 $T \sim x$ 图上,由温度和体系总组成确定的点叫物系点;由温度和相组成确定的点叫相点。在单相区,物系点和相点重合;在两相区,过物系点的水平线和两侧相线的交点叫相点,只有相点才代表相组成。如图 2.3.6 中,O、H 都是物系点;C、D 是相点,C 是单相线上的相点,D 是两相线上的相点。

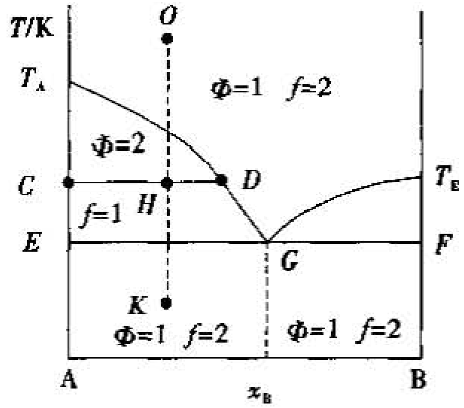


图 2.3.6 物系点和相点示意图

(5)三相线和两相平衡线

在二组分 $T \sim x$ 相图上,凡是水平线都是三相线,两固一液,溶液组成为 G。除了 E、F(单相点,因为在单相线上)之外,三相线上的所有点都是一样。三相线上不能应用杠杆规则。在两相区,过物系点的水平线与两侧相线交点之间的线段,叫两相平衡线。在两相线上,无论物系点怎样左右移动,两相的组成不变,变化的只是两相的相对数量,由物系点的位置,可以利用杠杆规则计算两相的相对数量。

(6)固溶体和低共熔混合物

固溶体:在二组分 $T \sim x$ 相图上,其特征为,围成固溶体的线段中不含三相水平线。在分析复杂的二组分固液相图时,关键是首先确定固溶体。固溶体一旦确定,各相区的相态就会迎刃而解。固溶体是一个相。

从结构化学上，固溶体的结构形式一般与纯金属相同，只是一部分原子被另一部分原子统计地置换。形成固溶体合金的倾向决定于三个因素：①两种金属元素在周期表中的位置及其化学性质和物理性质的接近程度；②原子半径的接近程度；③单质的结构形式。

过渡金属元素之间最易形成固溶体物相，当两个过渡金属元素的原子半径相近（差别小于15%）、单质结构形式相同时往往可以形成一个完整的固溶体体系。如 Cu 和 Ni，Ag 和 Au，Co 和 Ni 等能以任一比例形成固溶体。另外，Ag 和 Sb，Cu 和 Au 形成的固溶体具有最低共熔点。

低共熔混合物：在二组分 $T-x$ 相图上，其特征为，围成低共熔混合物的线段中不含曲线，呈矩形。低共熔混合物是两个相。低共熔混合物可分为两部分：一部分是晶块较大的纯固体，另一部分是由两种纯物的细碎晶体构成的混合物。这种总组成与三相点溶液相同的细晶混合物叫低共熔混合物。其物性特点是，低共熔混合物的熔点比两种纯物都低。如保险丝就是用 Pb、Bi、Sn、Cd 四种金属组成的易熔合金，其熔点为 343 K，比其中最易熔化的 Sn 的熔点 505 K 还低得多。

（7）稳定化合物和不稳定化合物

在二组分 $T-x$ 相图上，垂线都表示化合物。如果是稳定化合物，垂线顶端与曲线相交，该点又叫相合熔点。如果是不稳定化合物，垂线顶端与一水平线相交，该点又叫不相合熔点或异成分熔点，该点三相共存。

（8）转晶线与转熔线

在二组分 $T-x$ 相图上，转晶线是矩形内的一条水平线，两端顶着两条垂线。转熔线分两类：一类是不稳定化合物，在转熔温度，不稳定化合物尚未达到熔点就分解为一固一液，固体的组成与化合物不同。转熔线一端是三相点溶液，中间和另一端是两个组成不同的固体。一类是具有转熔温度的部分互溶固溶体相图，越过该转熔线，一种固溶体转变为另一种固溶体。转熔线一端是三相点溶液，中间和另一端是两个固溶体。

转晶线与转熔线都是三相线。转晶线的三相是，线上下两个固相与位于相图中间的一个固相或液相；转熔线的三相是两个固体和一个组成为三相点的溶液，或两个固溶体和一个组成为三相点的溶液。

（9）一级相变和二级相变

1）一级相变的特征为：

①相变过程中物质在两相中的化学势相等，$\mu_1=\mu_2$。

②化学势的一级偏微商在两相中不相等：$(\partial\mu/\partial T)_{p,1}\neq(\partial\mu/\partial T)_{p,2}$，$S_1\neq S_2$；$(\partial\mu/\partial p)_{T,1}\neq(\partial\mu/\partial p)_{T,2}$，$V_1\neq V_2$；因为 $\Delta S\neq0$，$\Delta H=T\Delta S\neq0$，所以有相变潜热。

③遵从克拉贝龙方程，$\mathrm{d}p/\mathrm{d}T=\Delta H/T\Delta V$。

2）二级相变的特征为：

①相变过程中物质在两相中的化学势相等，$\mu_1=\mu_2$。

②化学势的一级偏微商在两相中相等：$V_1=V_2$，$S_1=S_2$，即 $\Delta S=0$，$\Delta H=0$；无相变潜热。

③化学势的二级偏微商在两相中不相等，如 $(\partial^2\mu_1/\partial T)_p\neq(\partial^2\mu_2/\partial T)_p$。$(\partial^2\mu_1/\partial p)_T$

$\neq(\partial^2\mu_2/\partial p)_T$；$\{\partial/\partial T(\partial\mu_1/\partial p)_T\}_p \neq \{\partial/\partial T(\partial\mu_2/\partial p)_T\}_p$；$\left(\frac{\partial^2\mu_2}{\partial p^2}\right)_T \neq \left(\frac{\partial^2\mu_1}{\partial p^2}\right)_T$。从而导致 $C_{p,1} \neq C_{p,2}$；压缩系数 $\kappa_1 \neq \kappa_2$；膨胀系数 $\alpha_1 \neq \alpha_2$。

④遵从 Ehrenfest 方程，$dp/dT = \Delta\alpha/\Delta k = \Delta G_p/TV\Delta_\alpha$。

(10)杠杆规则

物系点落在两相区，可以由物系点及两个相点在相图上的位置，利用杠杆规则计算两相的量。对于气－液、液－液、液－固、固－固两相平衡均可适用。要注意的是：如果所使用的相图以摩尔分数表示组成，要用摩尔数表示物质的量；如果所使用的相图以重量百分数表示组成，要用重量表示物质的量。而且杠杆规则只适用于两相区。

(11)实际过程的滞后——枝晶偏析和包晶现象

相图属于热力学，是在平衡条件下得到的，它要求过程无限缓慢，而实际过程不可能无限缓慢，对于固液相平衡，固相的实际平均组成比平衡时应有的组成“滞后”，相应的液相实际平均组成比平衡时应有的组成“超前”，因此会出现枝晶偏析和包晶现象。

所谓枝晶偏析是指：二组分熔液冷凝时，如果降温过程不是无限缓慢，则固体呈枝状析出：先析出的固体长成枝状，其中难熔组分的含量较高；再析出的固体长成枝间，其中难熔组分的含量较先析出者有所降低；最后析出的固体填充空隙，难熔组分的含量较前更低。析出的固体呈枝状生长的现象叫枝晶偏析。由于这种枝状结构，组成不均匀，常使材料的弹性、韧性、强度等机械性能受到影响，为了克服这种现象常须对材料进行“退火”处理。

所谓包晶现象是指，对于组成符合不稳定化合物的熔液，在进行转熔反应的逆反应时，如果降温过程不是无限缓慢，生成的化合物便沉积在先析出的固体上，逐渐形成一层“保护层”，使得内部的固体由于与熔液脱离接触而中止生成化合物的反应。这种现象称为包晶现象。显然，包晶现象是由于逆反应不能进行到底造成的。由于包晶现象，使得与化合物同组成的熔液冷却时，最后得到的不是纯的化合物固体而是混合物。

8. 三组分体系相图

此类相图类型有如下两种。

(1)部分互溶的三液体体系

①有一对部分互溶的三液体体系。帽形区为两相区，帽形区外为单相区，ab 为联结线，a 点和 b 点为一对共轭溶液的组成，O 点两相转变为一相的临界点，见图 2.3.7(a)。

②有二对部分互溶的三液体体系，见图 2.3.7(b)。

③有三对部分互溶的三液体体系，见图 2.3.7(c)。

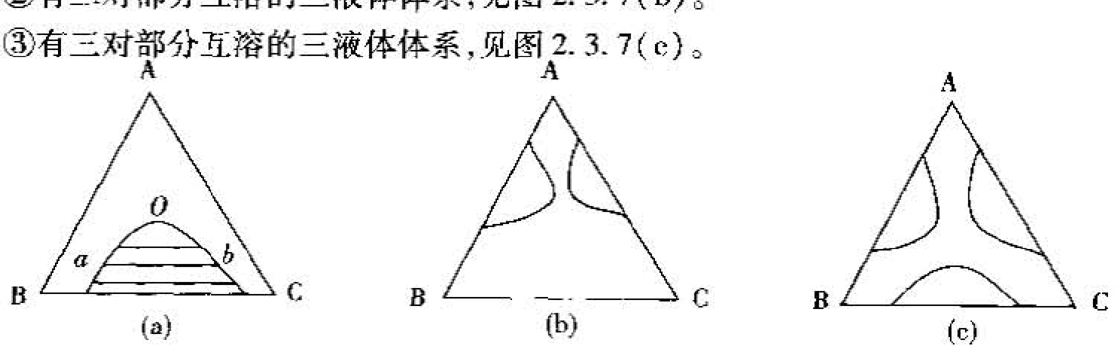


图 2.3.7　部分互溶的三液体体系相图

此类相图在萃取分离过程中有重要应用。

(2)二固一液的水盐体系

①基本图形如图2.3.8(a)所示,A代表水,B和C为两种含有共同离子的固体盐。D为纯B在水中的溶解度,E为纯C在水中的溶解度,DF为B在含C的水溶液中的溶解度曲线。EF为C在含B的水溶液中的溶解度曲线,F为同时饱和了B和C的三相点。1区为单相区,2、3区为固液平衡二相区,BG为联结线,H为物系点,B、G为相点。4区为二固一液平衡三相区。

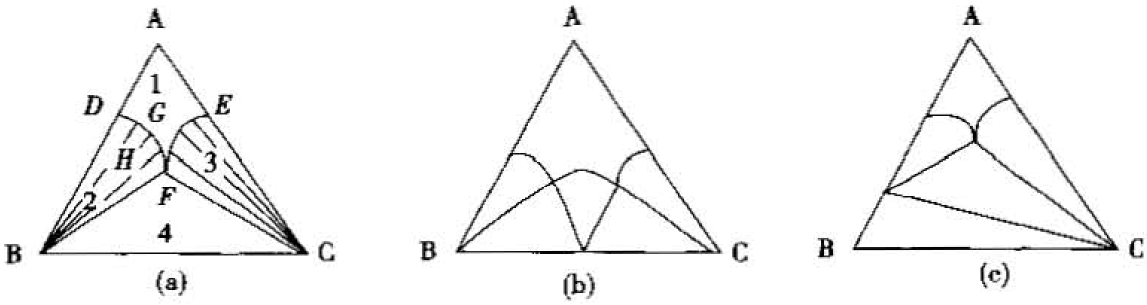


图2.3.8 二固一液的水盐体系相图

②有复盐生成的体系,见图2.3.8(b)。

③有水合物生成的体系,见图2.3.8(c)。

此类相图在分离提纯盐类过程中有重要应用。

三组分体系相图的共同特征为:

①扇形区为固液两相平衡区。

②三角区为三相区,每相的成分和状态由三角形的顶点描述。

③杠杆规则适用与两相区。在三相区中连续使用两次杠杆规则同样能确定各相的重量。

例11. 固态苯和液态苯的蒸气压与绝对温度的函数关系如下:

$$\ln(p_s/\text{Pa}) = 27.569 - 5\ 320/(T/\text{K}) \tag{1}$$

$$\ln(p_l/\text{Pa}) = 23.33 - 4\ 109/(T/\text{K}) \tag{2}$$

(a)计算苯的三相点的温度和压力。

(b)计算三相点的熔化热和熔化熵。

解:(a)三相共存时,

$$\ln(p_s/\text{Pa}) = \ln(p_l/\text{Pa})$$

$$27.569 - 5\ 320/(T/\text{K}) = 23.33 - 4\ 109/(T/\text{K})$$

$$T = 285.68\ \text{K}$$

将T代入题目中任何一式

$$\ln(p_s/\text{Pa}) = 27.569 - 5\ 320/285.68 = 8.95$$

$$p = 7\ 708\ \text{Pa}$$

(b)分别对式(1)和(2)微分,得

$$\frac{\text{d}\ln(p_s/\text{Pa})}{\text{d}T} = \frac{5\ 320}{T^2} = \frac{\Delta_{\text{sub}}H_m}{RT^2}; \qquad \frac{\text{d}\ln(p_l/\text{Pa})}{\text{d}T} = \frac{4\ 109}{T^2} = \frac{\Delta_{\text{vap}}H_m}{RT^2}$$

于是有 $\Delta_{sub}H_m = 5\ 320\ R$； $\Delta_{vap}H_m = 4\ 109\ R$

所以 $$\Delta_{fus}H_m = \Delta_{sub}H_m - \Delta_{vap}H_m = 5\ 320R - 4\ 109R = 10\ 068(\mathrm{J \cdot mol^{-1}})$$

$$\Delta_{fus}S = \Delta_{fus}H_m/285.68 = 35.24(\mathrm{J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}})$$

例 12. 金属 A 和 B 的熔点分别为 623 K 和 553 K，由热分析指出，在 473 K 时有三相共存，其中一相是含 30% B 的熔化物，其余两相分别是含 20% B 和含 30% B 的固溶体，冷却至 423 K 时又出现三相共存，分别是含 55% B 的熔化物，含 35% B 和含 80% B 的两个固溶体，根据以上数据绘出 A – B 二元合金相图，并指出各相区存在的相。

解：A – B 二元合金相图及各相区相态示于图 2.3.9。

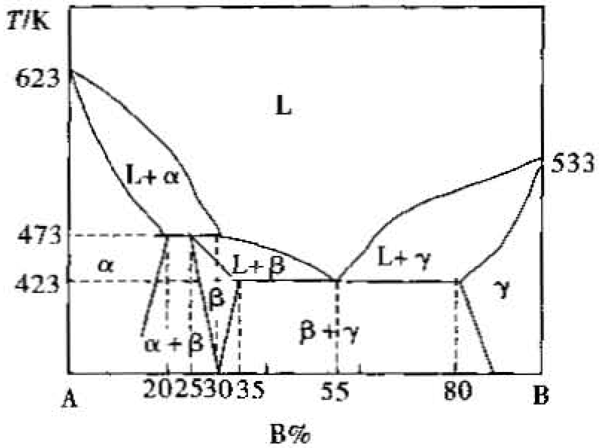


图 2.3.9 金属 A – B 的二元合金 $T \sim x$ 相图

例 13. 图 2.3.10 是 $SiO_2 - Al_2O_3$ 体系在高温区的相图，该相图在耐火材料工业上具有重要意义。在高温下，SiO_2 有白硅石和磷石英两种变体，AB 是这两种变体的转晶线，AB 线之上为白硅石，之下为磷石英。

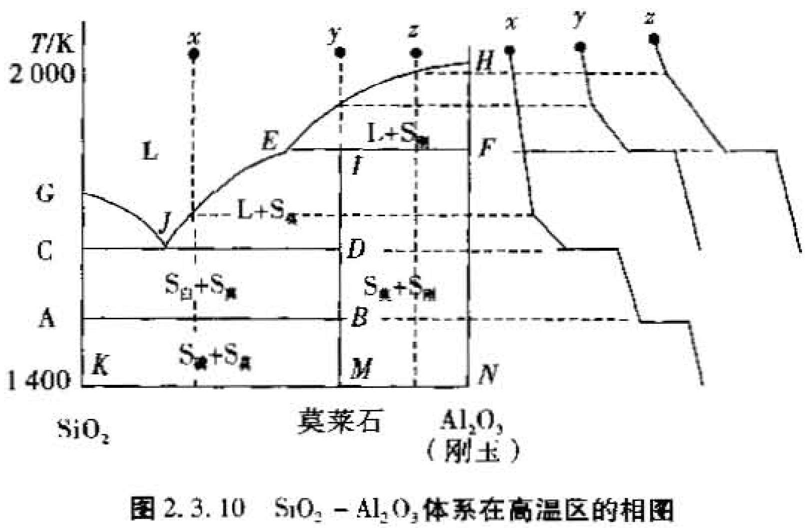


图 2.3.10 $SiO_2 - Al_2O_3$ 体系在高温区的相图

要求指出各相区分别由哪些相组成；

指出图中三条水平线分别代表哪些相平衡共存；

画出从 x、y、z 点冷却的步冷曲线。

(莫莱石的组成为$2Al_2O_3 \cdot 3SiO_2$)

解:(1)各相区的相态示于图中。

(2)图中三条水平线均为三相线:

$$EF\text{ 线}: L_E + S(\text{莫莱石}) + S(\text{刚玉})$$

$$CD\text{ 线}: L_J + S(\text{莫莱石}) + S(\text{白硅石})$$

$$AB\text{ 线}: S(\text{磷石英}) + S(\text{白硅石}) + S(\text{莫莱石})。$$

(3)x、y、z各点的步冷曲线示于图2.3.10中。

练习题

一、选择题

1. 关于相的概念,不正确的是

(A) 糖、沙、盐磨得很细为一个相

(B) 物理性质和化学性质完全均一的部分总称为一个"相"

(C) 相与相之间有明显的界面,越过界面时物理或化学性质发生突变

(D) 一个体系中无论有多少种气体,最多只能有1个气相,固溶体是一个相

2. 下列关于物种数和组分数的描述,不正确的是

(A) 体系中一共含有几种化学物质,物种数S就等于几

(B) 物种数是客观,不因观察者而异

(C) 组分数$C = S - R - R'$,R为"独立化学平衡数",R'为"独立浓度限制数"

(D) 几种物质必须在同一相中才能构成独立浓度限制条件

3. 下列关于自由度和自由度数的描述,不正确的是

(A)自由度是在不引起旧相消失和新相形成的前提下,可在一定范围内自由变动的强度性质

(B)自由度通常是指温度、压力和浓度

(C)二组分平面相图中,可以有3个自由度

(D)二组分平面相图中,最多只能有2个自由度

4. 有关相律表达式,描述不正确的是

(A) 相律表达式$f = C - \Phi + 2$中的2,指的是温度和压力,因为各相的温度、压力相等

(B) 对渗透压体系,两相的压力不相等,相律表达式应为$f = C - \Phi + 3$

(C) 当温度、压力指定后,相律表达式应为$f = C - \Phi$

(D) 考虑外力场影响时,相律表达式$f = C - \Phi + 2$仍可应用

5. 关于二组分相图,描述不正确的是

(A) 恒沸物有固定组成,属于化合物

(B) 二组分理想溶液以及对拉乌尔定律产生不大正偏差的二组分非理想溶液,其沸点处于纯A和纯B的沸点之间

(C) 对拉乌尔定律产生负偏差,在$p \sim x$图上有最低点,在$T \sim x$图上具有最高恒沸点

(D) 对拉乌尔定律产生正偏差，在 $p \sim x$ 图上有最高点，在 $T \sim x$ 图上具有最低恒沸点

6. 关于二组分体系 x，描述不正确的是

(A) 图中的水平线都是三相线

(B) 图中垂线都表示化合物。如果是稳定化合物，垂线顶端与曲线相交。如果是不稳定化合物，垂线顶端与一水平线相交

(C) 固溶体的特征为：围成固溶体的线段中不含三相水平线

(D) 各个两相区都能应用杠杆规则

7. 对相图描述不正确的是

(A) 物系点和相点表示各相的具体状态

(B) 一元相图（即单组分相图）通常是 $p \sim T$ 图

(C) 相图由若干相区组成，每个相区是点的集合，可以是一个点，也可以是无穷多个点（此时相区为线或面）

(D) 相图的坐标都是描述状态的强度性质

8. 对相图描述不正确的是

(A) 平衡共存的各相必在同一条水平线上

(B) 纯物系的三相点和二元恒沸物的气、液平衡点只代表一个相

(C) 相图中的一个点有时未必只对应一个相，即不同的相点有时可重合

(D) 处在一定状态下的每一相在相图中只与相图中惟一的一个点相对应

9. 下面哪一条不是相图的规则？

(A) 任何两相区的两侧必是单相区，而且它们所代表的相态分别是两相区所包含的两种状态

(B) 任何三相线都是水平线，在无相点重合的情况下三个相点分别位于水平线的两端和中间的某个交叉点，即三相线的两端分别顶着两个单相区，同时中间与另一个单相区相连

(C) 单组分相图上最多只能有一个三相点

(D) 在临界点以下，任何相数相同的相区都不可能上下毗邻，称相区交错规则

10. 有关相数、自由度数的规律，不正确的是

(A) 单组分体系最多 3 相（即气、固、液）共存；最多 2 个自由度，即温度 T 和压力

(B) 二组分体系最多 4 相（即气、固(A)、固(B)、液）共存；最多 3 个自由度，即温度 T、压力 p 和组成 x_A（或 x_B）

(C) 三组分体系相图可用平面直角坐标表示

(D) 三组分体系最多 5 相共存；最多 4 个自由度，即温度 T、压力 p 和组成 x_1、x_2

11. 有关水的三相点与冰点，叙述不正确的是

(A) 水的三相点是单组分体系的三相平衡，温度为 273.16 K，并以此来规定热力学温标，压力为 610.62 Pa

(B) 冰点是被空气饱和了的水在大气压力下的凝固点，实际上已成为二组分体系的三相平衡温度为 0 ℃或 273.15 K，压力是 p^0，即 101.325 kPa

(C) 水的三相点和临界点一样，固、气、液不分

(D)冰点随外压而变

12. 有关恒沸物与化合物，叙述不正确的是

(A) 恒沸物与化合物都符合定组成定律

(B) 恒沸物与化合物相同的是：具有固定的组成与沸点

(C) 恒沸物与化合物不同的是：恒沸物的组成随外压而变

(D) 恒沸物分最高恒沸物与最低恒沸物

13. 有关物系点和相点，叙述不正确的是

(A) 在 $T \sim x$ 图上，由温度和体系总组成确定的点叫物系点

(B) 在 $T \sim x$ 图上，由温度和相组成确定的点叫相点，只有相点才代表相组成

(C) 在两相区，过物系点的垂线和两侧相线的交点叫相点

(D) 在单相区，物系点和相点重合

14. 关于三相线和两相平衡线，叙述不正确的是

(A)在二组分 $T \sim x$ 相图上，凡是水平线都是三相线，两固一液

(B)过物系点的水平线与两侧相线交点之间的线段，叫两相平衡线

(C)在两相线上，无论物系点怎样左右移动，两相的组成不变，变化的只是两相的相对数量

(D)在三相线和两相平衡线上可应用杠杆规则计算两相的相对数量

15. 在二组分 $T \sim x$ 相图上，关于固溶体和低共溶混合物，叙述不正确的是

(A)围成固溶体的线段中不含三相水平线

(B)围成低共溶混合物的线段中不含曲线，呈矩形

(C)固溶体是一个相，低共溶混合物是两个相

(D)任意两种金属都能形成固溶体

16. 在二组分 $T \sim x$ 相图上，关于转晶线与转熔线，叙述不正确的是

(A) 转晶线是矩形内的一条水平线，两端顶着两条垂线

(B) 转熔线一端是三相点溶液，中间和另一端是两个组成不同的固体

(C) 转晶线与转溶线都是三相线

(D) 转熔线的三相是，线上下两个固相与位于相图中间的一个固相或液相

17. 关于一级相变和二级相变，叙述不正确的是

(A) 一级相变和二级相变，相变过程中物质在两相中的化学势相等

(B) 一级相变，化学势的一级偏微商在两相中不相等

(C) 二级相变，化学势的一级偏微商在两相中相等

(D) 一级相变和二级相变都遵从克拉贝龙方程

18. 固体 Fe、FeO、Fe_3O_4 与 CO、CO_2 达到平衡时，其独立化学平衡数 R、组分数 C 和自由度数 f 分别为

(A)$R=3$, $C=2$, $f=0$

(B)$R=4$, $C=1$, $f=1$

(C)$R=1$, $C=4$, $f=2$

(D)$R=2$, $C=3$, $f=1$

19. 在含有 C(s)、H_2O(g)、CO(g)、CO_2(g)、H_2(g) 五种物质的平衡体系中，其独立组分数为

(A) 3　　(B) 2

(C) 1　　(D) 0

20. 298 K 时，蔗糖水溶液与纯水达渗透平衡，体系的组分数、相数、自由度数为

(A) $C=2, \Phi=2, f^*=1$

(B) $C=2, \Phi=2, f^*=2$

(C) $C=2, \Phi=1, f^*=2$

(D) $C=2, \Phi=1, f^*=3$

21. H_2SO_4 与 H_2O 可形成 $H_2SO_4 \cdot H_2O$(s)、$H_2SO_4 \cdot 2H_2O$(s)、与 $H_2SO_4 \cdot 4H_2O$(s) 三种水合物，在 p^0 下，能与硫酸水溶液和冰达平衡的硫酸水合物最多可有几种？

(A) 3　　(B) 2

(C) 1　　(D) 0

二、填空题

1. NaCl 水溶液与纯水达渗透平衡时，其组分数 $C=$ ________，相数 $\Phi=$ ________，自由度数 $f=$ ________。

2. 完全互溶的二组分溶液，在 $\chi_B=0.6$ 处，平衡蒸气压有最高值，那么组成 $\chi_B=0.4$ 的溶液进行精馏，塔顶将得到________。

3. 298 K 时，A、B 和 C 彼此不发生化学反应，三者所成的溶液与固相 A 和由 B 和 C 组成的气相同时平衡，则该体系的自由度 f 为______，平衡共存的最大相数 φ 为______。在恒温条件下如果向溶液中加组分 A，则体系的压力将______；如果向溶液中加组分 B，则体系的压力将________。

4. 某纯物质的相图见图 2.3.11，在图中标出物质各态所占的区间，并判断随压力的上升，此物质的凝固点是上升还是下降，并解释其原因________________

5. 有三元体系相图见图 2.3.12，请指出图中各区域存在的相、相数和自由度。若有组成为 NH_4Cl 和 NH_4NO_3 的混合物，如何能得到纯的 NH_4Cl？

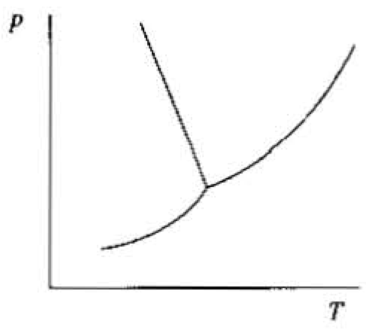


图 2.3.11

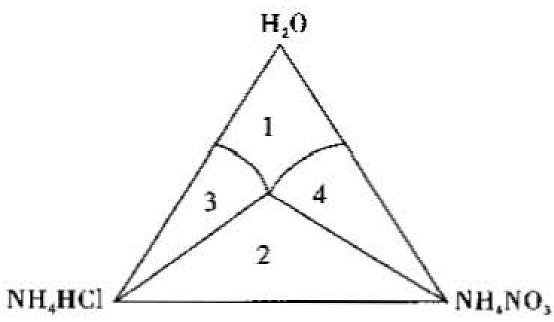


图 2.3.12

6. 请根据 A－B 二组分体系的熔点组成图（见图 2.3.13）填写下表：

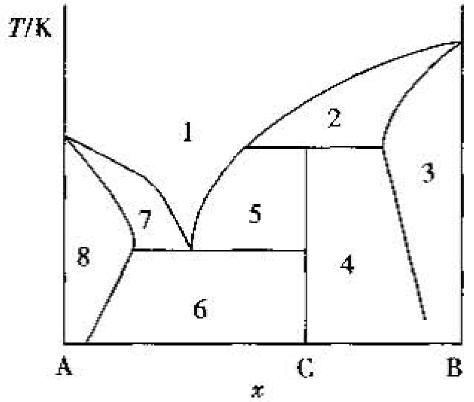


图 2.3.13

相区	相数	相态	条件自由度
1			
2			
3			
4			
5			
6			
7			
8			

三、计算题

1. 某有机物与水不互溶，在标准压力下用水蒸气蒸馏时，于 90 ℃沸腾，馏出物中水的质量分数为 24.0%，已知 90℃ 时水的蒸气压为 70.13 kPa，请估算该有机物的摩尔质量。

2. NO 的蒸气压 p/Pa 的经验公式如下：

$$\ln(p_s/\text{Pa}) = 28.029 - 1\,975/(T/\text{K}) \quad (73\ \text{K 到 } 112\ \text{K，固态蒸气压})$$

$$\ln(p_l/\text{Pa}) = 24.327 - 1\,568/(T/\text{K}) \quad (109.3\ \text{K 到 } 125\ \text{K，液态蒸气压})$$

计算：

（1）蒸发热，熔化热，升华热；

（2）三相点的温度，压力。

3. 金属 A 和 B 的熔点分别为 623 K 和 553 K，由热分析指出，在 473 K 时有三相共存，其中一相是含 30% 的 B 的化合物，其余两相分别是含 20% 的 B 和含 25% 的 B 的固溶体。冷却至 423 K 时又现三相共存，分别是含 55% B 的熔化物、含 35% B 和 85% B 的两个固溶体。根据以上数据绘出 A－B 二元合金相图，并指出各区存在的相。

假定纯物质 A 的液相在一定温度下处于平衡。在相同温度下在气相中通入与物质 A 完全无关的气体 B，物质 A 的蒸气压怎样变化？假设气体 B 在物质 A 的液相中不溶解。

4. A、B 两金属的步冷曲线如图 2.3.14，被测体系中 X_B = 0.0、0.1、0.25、0.4、0.5、0.

6、0.75、0.9 和 1.0 共 9 条，已知两金属可形成分子比为 1:1 的稳定化合物，且两者不形成固溶体。

请根据此曲线在图 2.3.15 中绘出 A、B 两合金的相图；

写出各区域的组成和自由度；

给出 $X_B=0.3$ 的步冷曲线。

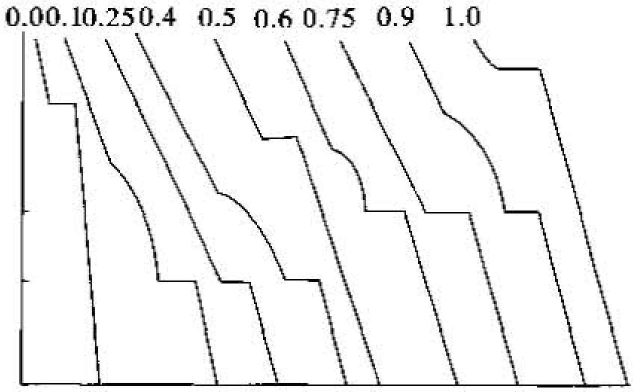


图 2.3.14

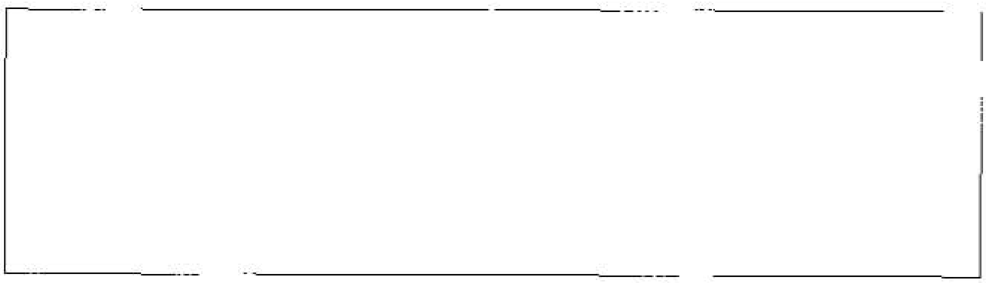


图 2.3.15

5. 已知 A、B 二组分体系的相图（$T\sim x$ 图），如图 2.3.16。

请标明图中各区域的相态，水平线 EF、GH 及垂线 DI 上的体系的自由度。画出从 P_1、P_2、P_3 点冷却的步冷曲线（在图 2.3.17 上作步冷曲线）。

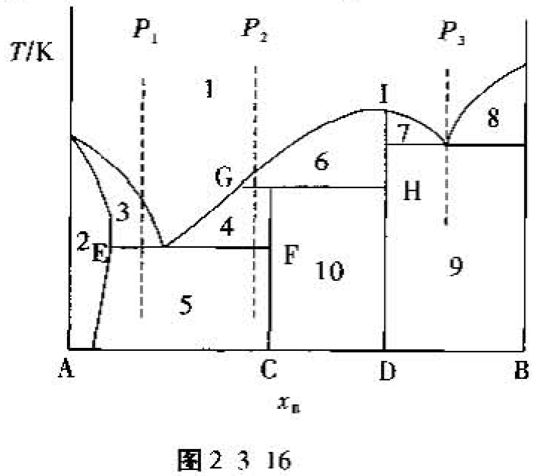


图 2.3.16

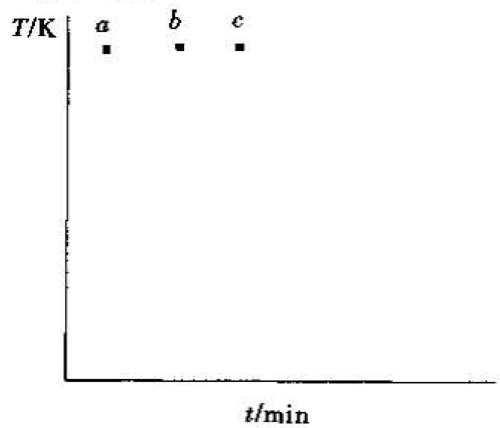


图 2.3.17

2.4 化学平衡

化学平衡是物理化学的重点内容之一，学习本章一定要从热力学角度来认识化学平衡。本章主要内容为化学反应等温式和化学反应等压式：等温式解决了化学反应的方向和限度问题；等压式解决了温度对化学平衡的影响问题。平衡常数表达式是解决化学平衡问题的关键，物质的标准摩尔生成吉布斯自由能是十分重要的概念，反应的标准吉布斯自由能改变量的计算具有重要地位。

1. 化学反应等温式

将 Van 't hoff 等温方程 $\sum_B \nu_B\mu_B \leqslant 0$ 应用于化学平衡，得到了化学反应方向和平衡的判据，即在等温等压条件下，化学反应方向和平衡判据最终由化学反应等温式给出：

$$\Delta_r G_m = \Delta_r G_m^0 + RT\ln Q_a \tag{2.4.1}$$

$$\Delta_r G_m^0 = -RT\ln K_a^0 \tag{2.4.2}$$

$$\Delta_r G_m = -RT\ln K_a^0 + RT\ln Q_a \tag{2.4.3}$$

式中，K_a^0 和 Q_a 都为实验可测量。比较两者大小，即可判别化学反应方向。应该注意的是，Q_a 称为活度熵，和 K_a^0 一样，也是无量纲的量，否则无法比较。

(1)标准平衡常数

K_a^0 叫标准平衡常数，也叫热力学平衡常数，可用于计算平衡转化率，是反应限度的标志。K_a^0 可由实验测得，也可由 $\Delta_r G_m^0$ 计算得到，定义为

$$K_a^0 = \prod_B (a_B)_e^{\nu_B} \tag{2.4.4}$$

K_a^0 无量纲，其值不但与计量方程式的书写有关，而且与标准态的选择有关。标准态的选择不同，数值不同，意义不同。特别是对溶液中的反应，在应用式(2.4.2)时，一定要注意活度的标准态与 $\Delta_r G_m^0$ 的标准态保持一致。这在 2.1 节中都给予了比较详细的讨论。

在不同情况下，活度可用逸度(f)、压力(p)和浓度(m, c, x)表示。

用逸度表示

$$K_f^0 = \prod_B \left(\frac{f_B}{p^0}\right)_e^{\nu_B} \tag{2.4.5}$$

用压力表示

$$K_p^0 = \prod_B \left(\frac{p_B}{p^0}\right)_e^{\nu_B} \tag{2.4.6}$$

用浓度表示分别为

$$K_c^0 = \prod_B \left(\frac{c_B}{c^0}\right)_e^{\nu_B} \tag{2.4.7}$$

$$K_m^0 = \prod_B \left(\frac{m_B}{m^0}\right)_e^{\nu_B} \tag{2.4.8}$$

$$K_x = \prod_B (x_B)_e^{\nu_B} \tag{2.4.9}$$

K_p、K_c、K_m 叫经验平衡常数，在 $\sum_B \nu_B \neq 0$ 时具有量纲，它和标准平衡常数的关系是：

对理想气体

$$K_a^0 = K_f^0 = K_p^0 \tag{2.4.10}$$

$$K_p^0 = K_p(p^0)^{-\sum_B \nu_B} \quad (2.4.11)$$

$$K_\gamma = K_p^0\left(\frac{p}{p^0}\right)^{-\sum_B \nu_B} \quad (2.4.12)$$

$$K_c = K_p^0\left(\frac{RT}{p^0}\right)^{-\sum_B \nu_B} \quad (2.4.13)$$

对实际气体
$$K_f^0 = K_\gamma \cdot K_p^0 \quad (2.4.14)$$

由上述表达式可以看出，对理想气体反应，K_p^0、K_p都仅是温度的函数，但 K_x 与体系的总压有关；K_c 则仅与温度有关。对理想气体反应，在一定温度下，K_f^0 是常数，因为 K_γ与压力有关，所以 K_p^0 也与压力有关。

2. 反应的标准吉布斯自由能变化 $\Delta_r G_m^0$

$\Delta_r G_m^0$ 是反应物和产物均处于标准状态时反应的自由能变化，单位为 $J \cdot mol^{-1}$。标准态是人为规定的，所以 $\Delta_r G_m^0$ 是一个相对值，一般可通过以下方法求得。

（1）热力学方法

298 K 时，可由反应物和产物的标准摩尔生成吉布斯自由能的表观值求得。

$$\Delta_r G_m^0 = \sum_B \nu_B \Delta_f G_m^0(B)$$

对溶液中的反应，若浓度采用物质的量浓度 c（单位为 $mol \cdot dm^{-3}$），所取标准态为 $c^0 = 1\ mol \cdot dm^{-3}$，则各物都处于标准态的反应是

$$dD(c^0) + eE(c^0) = gG(c^0) + hH(c^0)$$

其平衡常数可由（2.2.45）式给出：

$$\Delta_r G_m^0 = -RT\ln K_c^0$$

$\Delta_r G_m^0$ 的计算由式（2.2.46）给出：

$$\Delta_r G_m^0 = \sum_B \nu_B \Delta_f G_m^0(B, aq)$$

式中，$\Delta_f G_m^0(B, aq) = \Delta_f G_m^0(B) + RT\ln \frac{1}{c_{sat}}$，$c_{sat}$为 B 在溶液中的饱和溶解度。

（2）电化学方法

$$\Delta_r G_m^0 = -nE^0 F \quad (2.4.15)$$

式中，E^0 是可逆电池在标准态时的电动势；F 是法拉第常数；n 是电池反应式中电子得失得摩尔数。

（3）热化学方法

$$\Delta_r G_m^0 = \Delta_r H_m^0 - T\Delta_r S_m^0 \quad (2.4.16)$$

通过测定反应的热效应，可以得到 $\Delta_r H_m^0$，再通过 C_p的测定或直接从热力学第三定律所得到的规定熵，可以获得反应的 $\Delta_r S_m^0$，进而求得 $\Delta_r G_m^0$。

另外，对有些反应的 $\Delta_r G_m^0$，还可以通过实验测定，或利用统计热力学提供的有关配分函数的知识进行计算。

（4）物质的摩尔标准生成 Gibbs 自由能 $\Delta_f G_m^0$

$\Delta_f G_m^0$ 叫物质的摩尔标准生成 Gibbs 自由能，它是一个相对值，取决于标准态。不同

物质（如化合物、电解液中的离子、非电解液中的溶质），各取各的标准态，且令标准态的摩尔生成 Gibbs 自由能为零。

化合物的标准态取稳定态单质，其标准摩尔生成 Gibbs 自由能定义为：在标准压力下由稳定态单质生成 1 mol 化合物时反应的 Gibbs 自由能变化值，记作 $\Delta_f G_m^0(B)$。

离子的标准态取 $H^+(aq, m_{H^+} = 1\ mol \cdot kg^{-1})$，其他离子的摩尔标准生成 Gibbs 自由能都是相对于 $\Delta_f G_m^0(H^+, aq, m = 1 mol \cdot kg^{-1}) = 0$ 而言的。

非电解质溶液中溶质的标准态取 $c_B = 1\ mol \cdot dm^{-3}$（或 $m_B = 1\ mol \cdot kg^{-1}$），且具有理想溶液性质的状态。溶质 B 的摩尔标准生成 Gibbs 自由能 $\Delta_f G_m^0(B, aq)$ 的值需借助于溶质纯态 B 的 $\Delta_f G_m^0(B)$ 和饱和浓度 c_{sat} 的值求得：

$$\Delta_f G_m^0(B, aq) = \Delta_f G_m^0 + RT\ln \frac{1}{c_{sat}}$$

需要注意的是，$\Delta_r G_m$ 与 $\Delta_r G_m^0$ 本质上的区别如下：

①对给定的反应，始终态定，$\Delta_r G_m$ 就一定，与标准态的选择无关，$\Delta_r G_m$ 是化学反应方向的判据，是反应的方向所在。

②$\Delta_r G_m^0$ 是相对值，与标准态的选择有关，是化学反应限度的标志。

③式 $\Delta_r G_m^0 = -RT\ln K_a^0$，左边对应的是标准态，右边对应的是平衡态，二者只是数值上的联系。

④只有当 $\Delta_r G_m^0$ 绝对值很大时，$\Delta_r G_m$ 中的第二项 $RT\ln Q_a$ 不足以影响 $\Delta_r G_m$ 的正负号时，$\Delta_r G_m^0$ 才可用来估计反应的可能性。一般来说，有个人为规定的大致界限：

$\Delta_r G_m^0 < -41.8\ kJ \cdot mol^{-1}$，限度很深，可能进行；

$\Delta_r G_m^0 > +41.8\ kJ \cdot mol^{-1}$，限度很浅，不能进行；

$-41.8\ kJ \cdot mol^{-1} < \Delta_r G_m^0 < +41.8\ kJ \cdot mol^{-1}$，具有可调性，能否进行决定于 $\Delta_r G_m$ 而不是 $\Delta_r G_m^0$。

3. 化学反应等压式

将 $\Delta_r G_m^0 = -RT\ln K^0$ 代入 Gibbs－Helmholtz 公式 $[\partial(\Delta G/T)/\Delta T]_p = -\partial H/T^2$，得到温度对化学平衡的影响

$$\frac{d\ln K^0}{dT} = \frac{\Delta_r H_m^0}{RT^2} \qquad (2.4.17)$$

因为上式是在等压条件下得到的，所以又叫化学反应等压式，它给出的是温度对平衡常数的影响关系。

若反应的 $\Delta_r C_p = 0$，或 $\Delta_r H_m^0$ 与温度无关，积分式(2.4.17)得

$$\ln \frac{K_2^0(T_2)}{K_1^0(T_1)} = \frac{\Delta_r H_m^0}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right) \qquad (2.4.18)$$

式(2.4.18)有三种用法：

①由反应的 $\Delta_r H_m^0$、一个温度(T_1)的平衡常数 K_1^0，求任一温度(T_2)下的平衡常数 K_2^0；

②由两个温度(T_1、T_2)的平衡常数 K_1^0、K_2^0，求反应的标准焓变 $\Delta_r H_m^0$；

③由反应的 $\Delta_r H_m^0$、一个温度(T_1)的平衡常数 K_1^0，求达到某一平衡转化率（由平衡转

化率可计算 K_2^0)的温度(T_2)。

微分式(2.4.17)可以方便地定性讨论温度对某一具体反应平衡移动的影响。

若反应的 $\Delta_r C_p \neq 0$,或者 $\Delta_r H_m$ 随温度而变,在积分时就要用到基尔霍夫公式:

$$\left(\frac{\partial \Delta_r H}{\partial T}\right)_p = \Delta_r C_p \tag{2.4.19}$$

此时必须知道 $\Delta H = f(T)$ 的具体关系,C_p 与温度的关系一般写为

$$C_p = a + bT + cT^2 + \cdots \tag{2.4.20}$$

$$\Delta_r C_p = \Delta a + \Delta bT + \Delta cT^2 + \cdots \tag{2.4.21}$$

$$\Delta a = \sum_B \nu_B a(B) \tag{2.4.22}$$

$$\Delta b = \sum_B \nu_B b(B) \tag{2.4.23}$$

$$\Delta c = \sum_B \nu_B c(B) \tag{2.4.24}$$

$$\cdots \quad \cdots$$

积分式(2.4.19)得

$$\Delta_r H_m^0 = \int \Delta_r C_p \mathrm{d}T + \Delta H_0 \tag{2.4.25}$$

式中,ΔH_0 为积分常数,即

$$\Delta_r H_m^0 = \Delta H_0 + \Delta aT + \frac{1}{2}\Delta bT^2 + \frac{1}{3}\Delta cT^3 + \cdots \tag{2.4.26}$$

代入式$[\partial(\Delta G/T)/\partial T]_p = -\Delta H/T^2$,得到温度对 $\Delta_r H_m^0$ 的影响:

$$\Delta_r G_m^0 = \Delta H_0 - \Delta aT\ln T - \frac{1}{2}\Delta bT^2 - \frac{1}{6}\Delta cT^3 + \cdots + IRT \tag{2.4.27}$$

式中,I 是另一个积分常数。应用上式时,需要先利用某一温度下的反应热定出积分常数 ΔH_0,再利用某一温度下的 $\Delta_r G_m^0$,定出积分常数 I。

将式(2.4.27)代入 $\Delta_r G_m^0 = -RT\ln K_a^0$,得到温度对 K_a^0 的影响:

$$\ln K_a^0 = -\frac{\Delta H_0}{RT} + \frac{\Delta a}{R}\ln T + \frac{\Delta b}{2R}T + \frac{\Delta c}{6R}T^2 + \cdots + I \tag{2.4.28}$$

由式(2.4.27)、(2.4.28)可以看出,要计算任意温度下的 $\Delta_r H_m^0$ 或 K_a^0,必须具备以下数据:

①反应物和产物的 $C_p = f(T)$ 的关系式;

②298 K 时,反应物和产物的摩尔标准生成热和摩尔标准燃烧热,计算反应的 $\Delta_r H_m^0$,代入式(2.4.26),定出积分常数 ΔH_0;

③298 K 时,反应物和产物的摩尔标准生成吉布斯自由能,计算反应的 $\Delta_r G_m^0$,代入式(2.4.27),定出积分常数 I。

4. 平衡的移动

(1)温度的影响

由式(2.4.17)

$$\frac{\mathrm{d}\ln K^0}{\mathrm{d}T} = \frac{\Delta_r H_m^0}{RT^2} \tag{2.4.29}$$

对于吸热反应，$\Delta_r H_m^0 > 0$，升高温度，对正反应有利；对于放热反应，$\Delta_r H_m^0 < 0$ 降低温度，对正反应有利；$\Delta_r H_m^0 = 0$，平衡常数与温度无关。

(2)压力的影响

对理想气体反应，由于定温下 K_p^0、K_c^0 均与压力无关，但 K_x 则随压力而改变，也就是说，平衡点随压力而移动。由式(2.4.12)

$$K_x = K_p^0 \left(\frac{p}{p^0}\right)^{-\sum \nu_B}$$

等温下对 p 微分，得

$$\left(\frac{\partial \ln K_x}{\partial p}\right)_T = -\frac{\sum\limits_B \nu_B}{p} = -\frac{\Delta V_m}{RT} \tag{2.4.30}$$

当 $\sum\limits_B \nu_B < 0$，$\left(\frac{\partial \ln K_x}{\partial p}\right)_T > 0$，$K_x$ 随总压 p 的增加而增加，即加压时反应将右移；反之，当 $\sum\limits_B \nu_B > 0$，$\left(\frac{\partial \ln K_x}{\partial p}\right)_T < 0$，$K_x$ 随总压 p 的增加而减小，即加压时反应将左移。总之压力增加，反应是向体积缩小的方向进行。

对于凝聚相中进行的反应

$$\left(\frac{\partial \ln K_a}{\partial p}\right)_T = -\frac{\Delta V_m^*(B)}{RT} \tag{2.4.31}$$

对于凝聚相来说，由于 $\Delta V_m^*(B)$ 的数值一般不大，所以在一定温度下，当压力变化不大时，反应的 K_a 可看做与温度无关。

(3)惰性气体的影响

惰性气体的存在与否不能改变反应的 K_p^0 值，但能影响平衡时各物的量。

对反应 $$dD + eE \rightleftharpoons fF + hH$$

$$K_p^0 = K_x \left(\frac{p}{p^0}\right)^{\sum\limits_B \nu_B} = \frac{n_G^g \cdot n_H^h}{n_D^d \cdot n_F^e} \left(\frac{p/p^0}{\sum\limits_B n_B}\right)^{\sum\limits_B \nu_B} \tag{2.4.32}$$

惰性气体的加入使 $\sum\limits_B n_B$ 增加，若总压 p 不变，而 K_p^0 不变，必然影响各物量的比例。总压不变，加入惰性气体，相当于减少了每一种物质的分压，与降低体系总压的效应是一致的。

此外，同时存在的平衡、改变反应物进料比例等都将引起平衡的移动。

5. 复相化学平衡和同时平衡——离解温度和离解压力

复相化学平衡：某一化学反应，由 n 种是气体，其余的是凝聚相(固相或液相)，并且设凝聚相均处于纯态而不形成固溶体或溶液，这样的化学平衡称为复相化学平衡. 在复相化学平衡中，由于纯固体、纯液体的活度都规定为 1，平衡常数表达式不出现凝聚相。例如

(Ⅰ) $$CaCO_3(s) \rightleftharpoons CaO(s) + CO_2(g)$$

$$K_p^0 = \frac{p_{CO_2}}{p^0}$$

或 $$K_p = p_{CO_2} \tag{2.4.33}$$

$$(\text{II}) \qquad NH_4Cl(s) \longrightarrow NH_3(g) + HCl(g)$$

$$K_p^0 = \frac{p_{NH_3}}{p^0} \cdot \frac{p_{HCl}}{p^0}$$

或

$$K_p = p_{NH_3} \cdot p_{HCl} \tag{2.4.34}$$

离解压力：式(2.4.33)中的压力又称为离解压力，在定温下有定值。当环境中CO_2分压小于离解压力时，反应正向进行；当CO_2分压大于离解压力时，反应逆向进行。若分解产物不止一种则产物的总压力称为离解压力，如式(2.4.34)中

$$p_{离} = p_{NH_3} + p_{HCl}$$

离解温度：当离解压力达到外压p^0时的温度称为离解温度或分解温度。

同时平衡：在同一个平衡体系当中，有多个化学反应同时存在称为同时平衡。在解同时平衡问题时，需要注意的是，在不同反应中的同一个物质只有一个平衡浓度。

6. 反应的耦合和生物化学反应

设体系中发生两个化学反应，若一个反应的产物在另一个反应中是反应物之一，我们就说，这两个反应是耦合的。耦合反应可以影响反应的平衡位置，甚至使不能进行的反应得以通过另外的途径而进行。耦合是一种热力学上的可能性。

在生物体系中所进行的化学反应称为生物化学反应。把热力学的某些规律用于研究生物体系中的能量关系就构成了生物能力学，或称为生物能量学。因为人体内大部分反应都是在中性（即 pH = 7）条件下进行的，所以规定在生物化学中氢离子的标准态为$[H^+] = 10^{-7}\ mol \cdot dm^{-3}$。生物体系往往摄取低熵无序的氨基酸，合成非常有序的蛋白质，进行着经典热力学认为不可能发生的过程，实际上生物体系中所进行的许多化学反应是靠耦合才得以进行的。即一个反应趋势很大的反应带动了一个在常规下不能进行的反应。其中 1 mol ATP 水解可以为另一些反应提供 30 $kJ \cdot mol^{-1}$的吉布斯自由能，和另一些需要吉布斯自由能的反应耦合，驱动那些反应得以发生；同时提供 20 $kJ \cdot mol^{-1}$的能量，驱动离子的迁移、肌肉的收缩和神经细胞的电活性等。ATP 消耗后，可以通过葡萄糖的降解得以再生。1 mol 葡萄糖完全降解，在过程中耦合驱动消耗 2 mol ATP，又产生 38 mol ATP，净增 36 mol。每生成 1 mol ATP，可以储能$\Delta_r G_m^0 = 30.5\ kJ \cdot mol^{-1}$。ATP 作为初级能源，在复杂的生物代谢循环中发挥着重要作用。

7. 近似计算

化学热力学非常有价值的成就在于：原则上提供了可以直接通过计算判断反应的可能性或求得一个化学反应的平衡常数的途径，从而预测化学反应的方向和限度。例如根据参加反应的各物质的摩尔标准生成吉布斯自由能$\Delta_f G_m^0$(298 K)来计算反应的自由能变化。

$$\Delta_r G_m^0 = \sum_B \nu_B \Delta_f G_m^0(B) \tag{2.4.35}$$

或根据

$$\Delta_r G_m^0(298\ K) = \Delta_r H_m^0(298\ K) - 298.15\Delta_r S_m^0(298.15\ K) \tag{2.4.36}$$

式中，$\Delta_r H_m^0$(298 K)可由生成热的表值求得，$\Delta_r S_m^0$(298.15 K)可由规定熵的表值求得。有了 298 K 的$\Delta_r G_m^0$，利用吉布斯－亥姆霍兹方程

$$\left(\frac{\partial(\Delta G/T)}{\partial T}\right)_p = -\frac{\Delta H}{T^2} \tag{2.4.37}$$

再加上 C_p 数据，就可以求另一温度下的 $\Delta_r G_m^0$。

另一方面，有了 298 K 的 $\Delta_r G_m^0$，利用化学反应等压方程

$$\frac{d\ln K^0}{dT} = \frac{\Delta_r H_m^0}{RT^2} \tag{2.4.38}$$

再加上 C_p数据，求另一温度下的 K^0。

由式(2.4.35)～(2.4.38)可以看出在实际应用当中，需要知道完备的 $\Delta_f G_m^0$、$\Delta_f H_m^0$、S_m^0、$C_{p,m}$等标准数据。当数据不齐全，或不需要精确计算时，可采用以下近似方法。

(1) $\Delta_r G_m^0$ 的估算

①若 ΔH_m^0(298 K)、ΔS_m^0(298 K)有表可查，$C_{p,m}$数据齐全，可采用下式计算 $\Delta_r G_m^0(T)$

$$\Delta_r G_m^0(T) = \Delta_r H_m^0(298\ \mathrm{K}) - T\Delta_r S_m^0(298\ \mathrm{K}) - T\int_{298}^{T}\frac{dT}{T^2}\int_{298}^{T}\Delta C_p dT \tag{2.4.39}$$

②若 $C_{p,m}$数据不齐全，令 ΔC_p =（常数）α，即各物质的热容皆采用平均热容，可采用下式计算 $\Delta_r G_m^0(T)$。

$$\Delta_r G_m^0(T) = \Delta_r H_m^0(298\ \mathrm{K}) - T\Delta_r S_m^0(298\ \mathrm{K}) - \alpha T M_0 \tag{2.4.40}$$

式中，

$$M_0 = \ln\frac{T/\mathrm{K}}{298} - 1 + \frac{298}{T/\mathrm{K}} \tag{2.4.41}$$

若 $\Delta C_p \neq \alpha$（常数），此式在较大的范围内不能使用，也可以把温度分为几个区间，每个区间的 ΔC_p 具有不同的常数 α，由此得到 M_0、M_1、M_2等。

③设若 $\Delta C_p = 0$，

$$\Delta_r G_m^0(T) = \Delta_r H_m^0(298\ \mathrm{K}) - T\Delta_r S_m^0(298\ \mathrm{K}) \tag{2.4.42}$$

这个假定实际上是假定 ΔH_m^0(298 K)、ΔS_m^0(298 K)与温度无关，而 $\Delta_r G_m^0$ 与温度具有线性关系，即

$$\Delta_r G_m^0(T) = \alpha - bT \tag{2.4.43}$$

式中，$\alpha = \Delta_r H_m^0(298\ \mathrm{K})$，$b = \Delta_r S_m^0(298\ \mathrm{K})$，式(2.4.43)常可用298 K 下的数据来估算任意温度下的 $\Delta_r G_m^0(T)$。

例 14. 估算离解温度：$NH_4HCO_3(s) \Longrightarrow NH_3(g) + H_2O(g) + CO_2(g)$。

解：由表查得 $\Delta_f H_m^0$(298 K)和 S_m^0(298 K)，计算得反应的 $\Delta_r H_m^0(298\ \mathrm{K}) = 171.3\ \mathrm{kJ \cdot mol^{-1}}$，$\Delta_r S_m^0(298\ \mathrm{K}) = 476.5\ \mathrm{J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}}$，

当 $p_{NH_3} + p_{H_2O} + p_{CO_2} = 101\ 325$ Pa 时，$NH_4HCO_3(s)$能开始显著地分解，所以

$$K_p^0 = \frac{p_{CO_2}}{p^0}\cdot\frac{p_{H_2O}}{p^0}\cdot\frac{p_{NH_3}}{p^0} = \frac{1}{3}\cdot\frac{1}{3}\cdot\frac{1}{3} = \frac{1}{27}$$

$$-RT\ln K_p^0 = \Delta_r H_m^0(298\ \mathrm{K}) - T\Delta_r S_m^0(298\ \mathrm{K})$$

$$-RT\ln\frac{1}{27} = (171.3\times10^3\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}}) - T(467.5\ \mathrm{J\cdot K^{-1}\cdot ol^{-1}})$$

由此解得 $T = 340$ K。

例 15. 估计反应的有利温度：由式

$$\Delta_r G_m^0(T) = \Delta_r H_m^0(298\ \text{K}) - T\Delta_r S_m^0(298\ \text{K})$$

令 $\Delta_r G_m^0(T)=0$ 得

$$T=\frac{\Delta_r H_m^0(298\ \text{K})}{\Delta_r S_m^0(298\ \text{K})} \tag{2.4.44}$$

式中,T 叫做转折温度。对于一些单体聚合反应,放出热量,$\Delta_r H_m^0(298\ \text{K})<0$,聚合后无序度降低,$\Delta_r S_m^0(298\ \text{K})<0$,所以低温有利于聚合,高温有利于解聚。

对于有一个以上同时进行的反应来说,提高温度将有利于 ΔS 增加较大的那一个反应。例如 ZrO_2的氯化反应,可能发生以下两个反应:

$$ZrO_2(s) + 2Cl_2(g) + C(s) = ZrCl_4(g) + CO_2(g)$$

$$ZrO_2(s) + 2Cl_2(g) + 2C(s) = ZrCl_4(g) + 2CO(g)$$

可以预期,提高温度将有利于后一个反应。

练习题

一、选择题

1. 有关化学反应等温式,下面叙述不正确的是

(A)在等温等压不做其他功条件下,化学反应方向和平衡判据最终由化学反应等温式给出

(B)在化学反应等温式中,K_a^0 和 Q_a 都为实验可测量,都无量纲,比较两者大小,即可判别化学反应方向

(C)在化学反应等温式中,$\Delta_r G_m$ 是方向的标志,$\Delta_r G_m^0$ 是限度的标志

(D)光化学平衡的方向和限度可由化学反应等温式给出

2. 有关平衡常数,下面叙述不正确的是

(A)K_a^0 的值与计量方程式的书写无关,而且与标准态的选择无关

(B)K_a^0 叫标准平衡常数,也叫热力学平衡常数,K_p、K_c、K_m叫经验平衡常数

(C) 在应用公式 $\Delta_r G_m^0 = -RT\ln K_a^0$ 时,活度的标准态与 $\Delta_r G_m^0$ 的标准态必须保持一致

(D) K_p、K_c、K_m,在 $\sum \nu_B \neq 0$ 时不但具有量纲,而且与 K_a^0 的值不同

3. 对理想气体反应,下面叙述不正确的是

(A)K_p^0、K_x、K_c 都仅是温度的函数

(B)K_x 与体系的总压无关

(C)在一定温度下,K_f^0 是常数

(D)在高压下 K_p^0不是常数

4. 有关反应的标准吉布斯自由能变化 $\Delta_r G_m^0$,下面叙述不正确的是

(A)$\Delta_r G_m^0$ 是化学反应达平衡时,反应的吉布斯自由能改变量

(B) $\Delta_r G_m^0$ 是反应物和产物均处于标准状态时反应的自由能变化

(C)$\Delta_r G_m^0 = \sum_B \nu_B \Delta_f G_m^0(B)$,$\Delta_r G_m^0$ 可由反应物和产物的标准摩尔生成吉布斯自由能

求得

(D) $\Delta_r G_m^0 = nE^0F$，$\Delta_r G_m^0$ 可由电化学方法求得

5. 对溶液中的反应，若浓度采用物质的量浓度 c（单位为 $mol \cdot L^{-1}$），下面叙述不正确的是

(A) 则各物都处于标准态的反应是 $dD(c^0) + eE(c^0) = gG(c^0) + hH(c^0)$

(B) 则各物都处于标准态的反应是 $dD(p^0) + eE(p^0) = gG(p^0) + hH(p^0)$

(C) 此时标准态是取每种物质 $c^0 = 1\ mol \cdot L^{-1}$ 的状态

(D) 此时 $\Delta_f G_m^0(B, aq) = \Delta_f G_m^0(B) + RT\ln \dfrac{1}{c_{sat}} = -RT\ln K_c^0$，式中 c_{sat} 是饱和溶解度

6. 有关物质的摩尔标准生成 Gibbs 自由能 $\Delta_f G_m^0$，下面叙述不正确的是

(A) $\Delta_f G_m^0$ 叫做物质的摩尔标准生成 Gibbs 自由能，它是一个绝对值，与标准态选取无关

(B) 化合物的标准态取稳定态单质

(C) 离子的标准态取 $H^+(aq, M_{H^+} = 1\ mol \cdot kg^{-1})$

(D) 非电解质溶液中溶质的标准态取 $c_B = 1\ mol \cdot L^{-1}$（或 $m_B = 1\ mol \cdot kg^{-1}$），且具有理想溶液性质的状态

7. 有关 $\Delta_r G_m$ 与 $\Delta_r G_m^0$，下面叙述不正确的是

(A) 对给定的反应，始终态定，$\Delta_r G_m$ 就一定，与标准态的选择无关

(B) 对给定的反应，始终态定，$\Delta_r G_m^0$ 是相对值，与标准态的选择有关

(C) $\Delta_r G_m$ 是化学反应方向的判据，是反应的方向所在

(D) $\Delta_r G_m$ 与 $\Delta_r G_m^0$ 始终同号

8. 有关化学反应等压式，下面叙述不正确的是

(A) 化学反应等压式的微分式为 $\left(\dfrac{\partial \Delta_r H}{\partial T}\right)_p = \Delta_r C_p$，或 $\dfrac{d\ln K^0}{dT} = \dfrac{\Delta_r H_m^0}{RT^2}$

(B) 化学反应等压式的积分式为 $\ln \dfrac{K_2^0(T_2)}{K_1^0(T_1)} = \dfrac{\Delta_r H_m^0}{R}\left(\dfrac{1}{T_2} - \dfrac{1}{T_1}\right)$（$\Delta_r C_p = 0$ 或 $\Delta_r H_m^0$ 与温度无关）

(C) 由化学反应等压式可知，对于吸热反应，$\Delta_r H_m^0 > 0$，升高温度，对正反应有利

(D) 由化学反应等压式可知，高温下对正反应有利

9. 有关压力的影响对化学平衡的影响，下面叙述不正确的是

(A) 虽然定温下 K_p^0、K_c^0 均与压力无关，但压力变化会引起平衡移动

(B) 当 $\sum_B \nu_B < 0$，随总压 p 的增加，即加压时反应将右移

(C) 加入惰性气体，相当于减少了每一种物质的分压，与降低体系总压的效应是一致的

(D) 在总压不变时，加入惰性气体，与降低体系总压的效应是一致的

10. 有关离解压力和离解温度的概念，下面叙述不正确的是

(A) 离解压力定温下有定值

(B)离解压力等于产物的总压力

(C)当离解压力达到外压 p^0 时的温度称为离解温度或分解温度

(D) $CaCO_3$ 分解的温度是产物中 CO_2 的分压达到外压 p^0 时的温度

11. 有关反应的耦合,下面叙述不正确的是

(A)若一个反应的产物在另一个反应中是生产物之一,这两个反应是耦合的

(B)耦合反应可以影响反应的平衡位置

(C)耦合的必要条件是等温、等压、不做非体积功时,两个反应自由能变的加和小于零

(D)耦合能够加快反应速率

12. 有关生物化学反应,下面叙述不正确的是

(A) 在生物化学中氢离子的标准态为 $H^+(aq, M_{H^+}=1\ mol\cdot kg^{-1})$

(B)许多化学反应是经典热力学认为不可能发生的过程

(C)生物体系中所进行的反应是靠耦合才得以进行的

(D)生物化学反应往往是减熵增序的过程

13. 有关转折温度的概念,下面叙述不正确的是

(A)转折温度 $T=\dfrac{\Delta_r H_m^0(298\ K)}{\Delta_r S_m^0(298\ K)}$

(B)单体聚合反应,放出热量, $\Delta_r H_m^0(298\ K)<0$,聚合后无序度降低,低温有利于聚合

(C)对于有一个以上同时进行的反应,提高温度将有利于 ΔS 增加较大的那一个反应

(D)对于有一个以上同时进行的反应,提高温度将有利于 ΔS 增加较小的那一个反应

14. 已知 $FeO(s)+C(s)=\!=\!=CO(g)+Fe(s)$,反应的 $\Delta_r H_m^0$ 为正, $\Delta_r S_m^0$ 为正(设 $\Delta_r H_m^0$ 和 $\Delta_r S_m^0$ 不随温度而变化),欲使反应正向进行,则一定

(A)高温有利　　　　(B)低温有利

(C)与温度无关　　　　(D)与压力有关

15. 在一定温度下,一定量的 $PCl_5(g)$ 在某种条件下的离解度为

(A)增加压力使体积缩小一倍

(B)保持体积不变,通入 N_2 气使压力增加一倍

(C)保持压力不变,通入 N_2 气使体积增加一倍

(D)保持体积不变,通入 Cl_2 气使压力增加一倍

16. 在刚性密闭容器中,有下列理想气体反应达平衡 $A(g)+B(g)=\!=\!=C(g)$,若在恒温下加入一定量惰性气体,则平衡将

(A)向右移动　　　　(B)不移动

(C)向左移动　　　　(D)无法确定

17. 在 1 100 ℃ 时,发生下列反应:

(1) $C(s)+2S(s)=\!=\!=CS_2(g)$　　　　$K_1^0=0.258$

(2) $Cu_2S(s)+H_2(g)=\!=\!=2Cu(s)+H_2S(g)$　　　　$K_2^0=3.9\times10^{-3}$

(3) $2H_2S(g)=\!=\!=2H_2(g)+2S(s)$　　　　$K_3^0=2.29\times10^{-2}$

则 1 100 ℃ 时反应 $C(s)+2Cu_2S(s)$ ══ $4Cu(s)+CS_2(g)$ 的 K^0 为：

(A) 8.99×10^{-8}　　(B) 8.99×10^{-5}

(C) 3.69×10^{-5}　　(D) 3.69×10^{-8}

18. 25 ℃ 时水的饱和蒸气压为 3.168 kPa，此时液态水的标准生成吉布斯自由能 $\Delta_f G_m$ 为 $-237.19\ kJ\cdot mol^{-1}$，则水蒸气的标准生成吉布斯自由能为

(A) $-245.76\ kJ\cdot mol^{-1}$

(B) $-229.34\ kJ\cdot mol^{-1}$

(C) $-245.04\ kJ\cdot mol^{-1}$

(D) $-228.60\ kJ\cdot mol^{-1}$

19. 已知 445 ℃ 时，$Ag_2O(s)$ 的分解压力为 20 974 kPa，则此时分解反应 $Ag_2O(s)$ ══ $2Ag(s)+1/2O_2(g)$ 的 $\Delta_r G_m$ 为

(A) $14.387\ kJ\cdot mol^{-1}$　　(B) $15.92\ kJ\cdot mol^{-1}$

(C) $-15.92\ kJ\cdot mol^{-1}$　　(D) $-31.83\ kJ\cdot mol^{-1}$

20. 某温度时，$NH_4Cl(s)$ 的分解压力是 p^0，则分解反应的平衡常数 K_p^0 为

(A) 1　　(B) 1/2

(C) 1/4　　(D) 1/8

21. 气相反应 A + B ══ 2C + D 在 298 K、恒定容积内进行，A 和 B 的初始分压分别为 101.325 kPa，当反应达平衡后，A 和 B 的平衡分压均为 $\frac{1}{3}\times101.325$ kPa，起始时容器内不含 C 和 D，则该反应在 298 K 时的 $K_c/mol\cdot L^{-1}$ 为

(A) 4.31×10^{-3}　　(B) 8

(C) 10.67　　(D) 16

二、证明题

1 对理想气体反应有：

$$\frac{d\ln K_c^0}{dT}=\frac{\Delta_r U_m^0}{RT^2}$$

2. 利用微观可逆性原理证明：

(1)

$$k_1/k_{-1}=K_c^0\cdot(c^0)^{\sum_B \nu_B}$$

或者

$$k_1/k_{-1}=K_c^0\cdot(p^0/RT)^{\sum_B \nu_B}$$

(2)

$$E_1-E_2=\Delta_r H_m^0$$

或者

$$E_1-E_3=\Delta_r U_m^0$$

三、计算题

1. 已知 ZnO(s) 的标准摩尔生成吉布斯自由能为 $\Delta_f G_m^0=-319.1\ kJ\cdot mol^{-1}$，试通过计算表明，在 298 K、$p^0$ 下，金属 Zn 能够自动氧化成 ZnO(s)。

2. 已知下列数据：

	$\Delta_f G_m^0$/kJ·mol^{-1}	$\Delta_f H_m^0$/ kJ·mol^{-1}	$C_{p,m}$/ J·mol^{-1}·K^{-1}
Ag_2O	-10.836	-30 585	65.68
O_2			31.38
Ag			26.78

试判断在 823 K、p^0下，空气和甲醇蒸气通过 Ag 催化剂制甲醇的过程中，Ag 催化剂是否会变成 Ag_2O。

3. 已知某反应 $\Delta_r C_{p,m}=0$，在 900 K 时 K_p^0 为 5.946×10^3，在 1 050 K 时 K_p^0 为 2.186×10^3，试求：

(1)反应的 $\Delta_r S_m^0$、$\Delta_r H_m^0$；

(2)此反应在 1 000 K 时的 $\Delta_r G_m^0$及 K_p^0。

4. 已知 $Br_2(g)$的 $\Delta_f H_m^0$(298 K)为30.71 kJ·mol^{-1}，$\Delta_f G_m^0$(298 K)为3.14 kJ·mol^{-1}，计算：

(1)液态溴在 298 K 时的蒸气压；

(2)假定 $\Delta_f H_m^0$不随温度而变，计算溴在 323 K 时的蒸气压；

(3)101 325 Pa 下液态溴的沸点。

2.5 电化学

电化学的主要内容包括电解质溶液理论、可逆电池热力学和电极过程动力学。电解质溶液理论主要研究电解质溶液的导电性质。为了描述电解质溶液的导电性质，引入了离子的电迁移率、迁移数、电导率、摩尔电导率等重要概念。为了描述电解质溶液的热力学性质，引入了电解质溶液的平均活度、平均活度系数、离子强度、德拜－休克尔极限公式等重要概念。可逆电池热力学的核心内容是，由可逆电池的电动势和电动势的温度系数计算电池反应的热力学函数，以及可逆电池电动势测量的重要应用。电极过程动力学，主要研究对于同一个电极，当由电流通过时的实际电势与可逆电势之间的关系；当一个系统中有多个电极同时可能作为阴极或阳极时，究竟实际的阴极或阳极是哪个电极。

1. 电解质溶液理论

(1)电化学系统

电化学系统由导体(金属、电解质溶液、熔融盐)和半导体构成，是一个多相体系。由于电化学系统中含有带电粒子(离子、电子)，其最重要的性质就是能够导电。同时由于有些带电粒子不能进入所有各相，因而存在相间电位差；相间电位差不能进行直接的实验测量。由电位差计测量的是回路中所有相间电位差的代数和而不是我们企图测量的量。

(2)物质量的基本单元

在电解质溶液一章中，物质量的基本单元一般规定为，单位电荷对应的物质的量。对于任意离子，记作 1 mol H^+，1 mol $\frac{1}{2}Fe^{2+}$，1 mol $\frac{1}{2}SO_4^{2-}$；对于任意电解质，记作 1 mol

NaCl,1 mol $\frac{1}{2}CuSO_4$,1 mol $\frac{1}{3}FeCl_3$;对于参与氧化或还原反应的任意物质 M,记作 1 mol $\frac{1}{z}M$,式中 z 是 M 得失的电子数。物质量的基本单元不同,某些公式的书写方式不同。例如,对 $CaCl_2$溶液,摩尔电导率的加和公式为

$$\Lambda_m(\frac{1}{2}CaCl_2) = \lambda(\frac{1}{2}Ca^{2+}) + \lambda(Cl^-)$$

若把 $CaCl_2$、Ca^{2+}、Cl^- 分别定为基本单元,则加和公式即成为

$$\Lambda_m(CaCl_2) = \lambda(Ca^{2+}) + 2\lambda(Cl^-)$$

显然改变了原公式的形式。

(3)电解质溶液的导电机理

电解质溶液的导电机理是离子的定向迁移和电极上发生的氧化还原反应。定量关系是法拉第定律。

$$Q = nF \tag{2.5.1}$$

式中,n 代表电极上起反应的物质的量,单位是 mol;F 是法拉第常数,是 1 mol 电子或 1 mol质子的电量,约等于96 500 C · mol^{-1}。即电路中通过的电量与电极上起反应的物质的量成正比,且两极上起反应的物质的量相等。法拉第定律既适用于电解池,也适用于原电池。

(4)电迁移率(即离子的淌度)U_i

单位电位梯度时离子的运动速率叫离子的电迁移率,或叫离子的淌度,单位为 $m^2 \cdot s^{-1} \cdot V^{-1}$。离子的运动速率 r_+、r_- 可以写作

$$r_+ = U_+ \frac{dE}{dl}; \qquad r_- = U_- \frac{dE}{dl} \tag{2.5.2}$$

式中,dE/dl 为电位梯度。

(5)电迁移数 t_B

由于正负离子的电迁移率不同,所带电荷不同,因此它们在迁移电量时所分担的分数也不同。离子 B 所运载的电流量与总电流之比称为离子 B 的迁移数。

$$t_B = \frac{I_B}{I} \tag{2.5.3}$$

离子迁移数与离子的运动速率、离子的淌度之间的关系如下:

$$t_+ = \frac{U_+}{U_+ + U_-}; \qquad t_- = \frac{U_-}{U_+ + U_-} \tag{2.5.4}$$

$$\frac{t_+}{t_-} = \frac{r_+}{r_-} = \frac{U_+}{U_-}; \qquad t_+ + t_- = 1; \qquad \sum_i t_i = 1 \tag{2.5.5}$$

离子的淌度、离子的电迁移数,由于离子间的作用力,不但决定于离子的本性,而且与共存的离子有关,只有在无限稀溶液中,才决定于离子的本性,而与电位梯度没有关系。改变外加电压,可影响离子的运动速度,但一般不影响离子迁移数,因为正负离子的运动速度成比例地改变。当溶液浓度变化时,由于正负离子迁移的速率并不成比例地改变,所以会影响离子的迁移数,不过这种影响不大。

(6)电导率 κ

溶液的电导与横截面积成正比，与长度成反比，即

$$G=\kappa\frac{A}{l} \tag{2.5.6}$$

式中，G 为溶液电导，单位为 S；A 为溶液横截面积，单位为 m^2；l 为液柱长度，单位为 m；κ 为电导率，指长 1 m、横截面积 1 m^2即 1 m^3溶液所具有的电导，单位为 $S\cdot m^{-1}$。

一个电解质溶液的导电能力决定于两个方面：①溶液中所含离子的数目（严格说应是电荷数目），离子越多，即参加导电的基本颗粒越多，溶液的导电能力就越强；②离子的电迁移率，离子的电迁移率越大，表明离子电迁移的速率越快，则溶液的导电能力就越强。所以电导率与电解质溶液浓度有如下规律：

①强酸的电导率最大，强碱的电导率次之，盐类较低，至于弱电解质就更低；

②$\kappa-c$ 曲线上存在极大点。

这是由于对同一种离子，离子的电迁移率相同，溶液的导电能力则主要决定于离子的数目。随浓度增加，导电离子数目增多；当浓度足够大时，离子间的静电作用将使离子的迁移速率大大减少；另外正负离子还可能缔合成荷电量较少的或中性的离子对。至于弱电解质，单位体积中的离子数目一直很少，因而其电导率随浓度的变化远不如强电解质那样明显。

(7)摩尔电导率 Λ_m

定义摩尔电导率为

$$\Lambda_m=\frac{\kappa}{c} \tag{2.5.7}$$

式中，Λ_m为溶液的摩尔电导率；κ 和 c 分别为溶液的电导率和物质的量浓度。由于 κ 和 c 的单位分别为 $S\cdot m^{-1}$和 $mol\cdot m^{-3}$，所以 Λ_m的单位为 $S\cdot m^2\cdot mol^{-1}$。

所谓摩尔电导率是指 1 mol 电解质的溶液的导电能力，具体说就是将含有 1 mol $\frac{1}{Z_+\nu_+}M_{\nu_+}A_{\nu_-}$ 的溶液放入两个相距 1 m 的平行板电极之间，此时溶液所具有的电导。由于摩尔电导率规定了参加导电的电荷的数目，所以摩尔电导率与电解质溶液浓度的关系有如下规律：

①对强电解质，Λ_m随浓度降低而增加。在较低浓度范围内，所有强电解质的 $\Lambda_m\sim\sqrt{c}$ 近似呈线性关系

$$\Lambda_m=\Lambda_m^\infty(1-\beta\sqrt{c}) \tag{2.5.8}$$

此式也称作科尔劳乌斯经验规则。

②对弱电解质，Λ_m随浓度降低而增加。与强电解质的区别是，当浓度较低时，Λ_m随浓度降低而急剧增加，表现为关系十分陡峭。

鉴于上述情况，强电解质无限稀溶液的摩尔电导率 Λ_m 可以用外推法求得；而弱电解质无限稀溶液的 Λ_m则不能用外推法求得，需要用离子独立运动定律求得。

(8)离子独立运动定律

在无限稀释条件下，离子间无静电作用，离子在溶液中的运动是独立的；弱电解质完

全电离，强电解质和弱电解质没有区别。这就是离子独立运动定律。无限稀释条件下，离子和电解质的摩尔电导率叫做极限摩尔电导率，分别记作 λ^{∞}、Λ_m^{∞}，且有

$$\Lambda_m^{\infty} = \lambda_+^{\infty} + \lambda_-^{\infty}$$

根据离子独立运动定律，弱电解质的极限摩尔电导率可以借助强电解质用实验方法获得。

(9)摩尔电导率的测定

在一定温度下，一个浓度为 c 的电解质溶液的摩尔电导率 $\Lambda_m = \kappa/c$，所以要求取 Λ_m，就必须用实验测定电导率 κ 的值，而 κ 是 1 m^3 溶液的电导，因此最终要直接测量电阻(或电导)

$$G = \kappa \frac{A}{l}$$

所以
$$\kappa = G\frac{l}{A} \tag{2.5.9}$$

或
$$\kappa = \frac{1}{R}\frac{l}{A} \tag{2.5.10}$$

可见，欲精确测定 κ 值，就必须精确测定溶液的电阻 R 和 l/A 的值。R 的测定用惠斯登电桥；l/A 叫电导池常数，可用已知电导率的标准 KCl 溶液进行标定。

(10)电导的加和性

电导具有加和性。一个电解质溶液所导电量必然是各种离子所导电量的总和，即

$$Q = Q_+ + Q_- ; \quad I = I_+ + I_- ; \quad j = j_+ + j_- \tag{2.5.11}$$

式中，j 是电流密度。根据电导定义，可导出

$$G = G_+ + G_- ; \quad \kappa = \kappa_+ + \kappa_- ; \quad \Lambda_m = \lambda_+ + \lambda_- \tag{2.5.12}$$

式中，G 是溶液的电导；κ 是电导率；Λ_m 是电解质的摩尔电导率，λ 是离子的摩尔电导率。

离子的摩尔电导率并不代表 1 mol 离子的导电能力，而与溶液中离子的相互作用有关，可通过测定电迁移率求得：

$$\lambda_+ = U_+ F; \quad \lambda_- = U_- F$$

式中，U_+、U_-、F 分别代表正负离子的电迁移率和法拉第常数。

离子的摩尔电导率也可以通过测定强电解质溶液的摩尔电导率和离子迁移数求得：

$$\lambda_+ = \Lambda_m \cdot t_+ ; \quad \lambda_- = \Lambda_m \cdot t_-$$

(11)电解质的活度与活度系数

为了描述电解质溶液偏离理想溶液的行为以及溶液中单个离子的性质，由于这些是无法用实验测定，因此，引入了离子强度 I、离子平均活度 $a_\pm$、离子平均质量摩尔浓度 $m_\pm$ 和平均活度系数 $\gamma_\pm$ 等概念。$\gamma_\pm$ 的值可以用测电动势等实验方法进行测定，对稀溶液也可以用德拜－休克尔极限定律公式进行理论计算。

最基本关系式

设电解质为 $M_{\nu_+}A_{\nu_-}$，定义 $\nu = \nu_+ + \nu_-$

$$a_+ = \gamma_+ \cdot \frac{m_+}{m^0}; \quad a_- = \gamma_- \cdot \frac{m_-}{m^0}; \quad a_\pm = \gamma_\pm \cdot \frac{m_\pm}{m^0} \tag{2.5.13}$$

为了满足上述式子,必须有下述定义:

$$a_{\pm}=(a_{+}^{\nu_{+}}\cdot a_{-}^{\nu_{-}})^{\frac{1}{\nu}}$$

$$\gamma_{\pm}=(\gamma_{+}^{\nu_{+}}\cdot \gamma_{-}^{\nu_{-}})^{\frac{1}{\nu}} \qquad (2.5.14)$$

$$m_{\pm}=(m_{+}^{\nu_{+}}\cdot m_{-}^{\nu_{-}})^{\frac{1}{\nu}}$$

根据上述式子必然有

$$a_{B}=a_{+}^{\nu_{+}}\cdot a_{-}^{\nu_{-}}=a_{\pm}^{\nu} \qquad (2.5.15)$$

式中,a_B 是电解质作为一个整体的活度; $a_{\pm}$ 称为离子的平均活度;a_+、a_- 分别为正负离子的活度;$\gamma_{\pm}$ 称为离子的平均活度系数;$m_{\pm}$ 为离子的平均质量摩尔浓度。设电解质的质量摩尔浓度为 m_B,则

$$m_{+}=\nu_{+}\cdot m_{B};\qquad m_{-}=\nu_{-}\cdot m_{B} \qquad (2.5.16)$$

对于 1-2 价型电解质 Na_2SO_4(B),当其摩尔浓度为 m_B时,则有

$$m_{\pm}=\sqrt[3]{4}m_{B};\qquad \gamma_{\pm}=(\gamma_{+}^{2}\cdot\gamma_{-})^{\frac{1}{3}} \qquad (2.5.17)$$

$$a_{\pm}=\gamma_{\pm}\frac{\sqrt[3]{4}m_{B}}{m^{0}};\qquad a_{B}=a_{\pm}^{3}=4\gamma_{\pm}^{3}\left(\frac{m_{B}}{m^{0}}\right)^{3} \qquad (2.5.18)$$

(12)德拜-休克尔极限公式

德拜-休克尔理论认为强电解质在稀溶液中完全电离,它与理想溶液的偏差主要是由离子间静电引力所引起的,于是提出了离子氛的概念,并引进了若干假定,从而导出了强电解质稀溶液中离子活度系数 γ_i 和离子平均活度系数 $\gamma_{\pm}$ 的计算公式。

对于常温下的水溶液,当 $T=298.15$ K 时

$$\lg\gamma_{\pm}=-1.171|Z_{+}Z_{-}|\sqrt{I} \qquad (2.5.19)$$

式中,$\gamma_{\pm}$是离子的平均活度系数;z_+、z_- 分别是正负离子所带电荷值;I 是离子强度的数值。定义

$$I=\frac{1}{2}\sum_{i}m_{i}z_{i}^{2} \qquad (2.5.20)$$

式中,m_i是 i 离子的真实质量摩尔浓度;若是弱电解质,真实浓度用它的浓度与电离度相乘而得。

式(2.5.19)称为德拜-休克尔极限公式,它只适用于298.15 K 时很稀的水溶液。对于 $I<0.01\ \text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$,公式一般是准确的,对于 2-2 型电解质,就相当于 $m_B=0.002\ \text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$,盐类的$|Z_+,Z_-|$越低,越较准确地服从极限公式,其部分原因是离子的缔合。

若考虑离子的大小,把溶液中所有离子都当作直径为 a 的硬球,则德拜-休克尔极限公式为

$$\lg\gamma_{\pm}=-1.171|Z_{+}Z_{-}|\frac{\sqrt{I}}{1+\sqrt{I}} \qquad (2.5.21)$$

上式适应范围可以提高一个量级,对于 $I<0.1\ \text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ 的水溶液是相当准确的。德拜-休克尔极限公式适用于强电解质稀溶液,即每个离子的附近几乎全是溶剂分子,因此也

适用于很稀的弱电解质溶液。因为在很稀的条件下，离子在弱电解质溶液和在强电解质稀溶液中所处的环境相同。

Davies 公式

$$\lg\gamma_{\pm} = -1.171|Z_+Z_-|\left[\frac{\sqrt{I}}{1+\sqrt{I}} - 0.30I\right] \tag{2.5.22}$$

Davies 公式将极限公式的适用范围扩大，当离子强度超过 0.1 mol · kg^{-1}时，可用 Davies 公式进行估算。在 $I=0.51$ mol · kg^{-1}的情况下，误差一般为 5% ~10%。

(13)电解质溶液中离子的规定热力学性质

离子的许多热力学性质，例如偏摩尔热容 $C_{p,+}$ 和 $C_{p,-}$ 都无法进行单独的实验测定。为此，人为地规定水溶液中氢离子(称水合氢离子)的热力学性质，然后以此为基础可以得到其他水合离子的热力学性质。

2. 规定及其推论

水溶液中氢离子的标准态是指 101 325 Pa 下，$m(H^+) = 1$ mol · kg^{-1}且 $\gamma(H^+)=1$ 的假想状态。按照规定，任意温度下标准态的 H^+(aq)的摩尔生成吉布斯函数、摩尔生成焓、摩尔熵和摩尔热容均等于 0：

$$\begin{aligned} \Delta_f G_m^0(H^+,aq) &= 0 \\ \Delta_f H_m^0(H^+,aq) &= 0 \\ S_m^0(H^+,aq) &= 0 \\ C_{p,m}^0(H^+,aq) &= 0 \end{aligned} \tag{2.5.23}$$

推论 1：任意温度下电子的摩尔标准生成吉布斯函数等于 0；

推论 2：任意温度下电子的摩尔标准熵等于 H_2 的摩尔标准熵的一半；

推论 3：任意温度下电子的摩尔标准生成焓等于 0；

推论 4：任意温度下电子的摩尔标准热容等于 H_2 的摩尔标准热容的一半。

有了这些性质，就可以单独计算一个氧化反应或一个还原反应的热力学性质的变化。

水溶液中离子的热力学性质

单种离子的热力学性质无法测量，但将电解质 $M_{\nu_+}A_{\nu_-}$ 中的离子 ν_+M^{z+} 和 ν_-A^{z-} 作为整体时的热力学性质却是可以测量的：

$$\begin{aligned} \Delta_f G_m^0(M_{\nu_+}A_{\nu_-},aq) &= \nu_+\Delta_f G_{m,+}^0 + \nu_-\Delta_f G_{m,-}^0 \\ \Delta_f H_m^0(M_{\nu_+}A_{\nu_-},aq) &= \nu_+\Delta_f H_{m,+}^0 + \nu_-\Delta_f H_{m,-}^0 \\ S_m^0(M_{\nu_+}A_{\nu_-},aq) &= \nu_+S_{m,+}^0 + \nu_-S_{m,-}^0 \\ C_{p,m}^0(M_{\nu_+}A_{\nu_-},aq) &= \nu_+C_{p,m,+}^0 + \nu_-C_{p,m,-}^0 \end{aligned} \tag{2.5.24}$$

以上四式是 $\mu=\nu_+\mu_+ + \nu_-\mu_-$ 的必然结果。根据这些关系，若正离子是 H^+，则可以计算出与它直接相联系的任何负离子的性质，依此类推，就可以求出所有水合离子的性质。

3. 可逆电池热力学

(1)电化学的热力学基础

在等温等压条件下，体系吉布斯自由能的降低值等于对外做的最大非体积功：

$$(\Delta_r G)_{T,p} = -W_{f\,max} \tag{2.5.25}$$

若非体积功只有电功，则

$$(\Delta_r G)_{T,p} = -nFE \tag{2.5.26}$$

式中，n 为电池输出元电荷的物质的量，单位为 mol；E 为可逆电池的电动势，单位为 V；F 为法拉第常数。若可逆电动势为 E 的电池按电池反应式，当 $\xi = 1$ mol 时的吉布斯自由能变化值可表示为

$$(\Delta_r G_m)_{T,p} = -zFE \tag{2.5.27}$$

式中，z 为电极的氧化或还原反应式中电子的计量系数，是无量纲量；$\Delta_r G_m$ 的单位为 $J \cdot mol^{-1}(J = V \cdot C)$。

将式(2.5.27)代入吉布斯－亥姆霍兹公式

$$\left(\frac{\partial(\Delta G/T)}{\partial T}\right)_p = -\frac{\Delta H}{T^2}$$

得到了电动势与温度的关系

$$zF\left(\frac{\partial(E/T)}{\partial T}\right)_p = \frac{\Delta_r H_m}{T^2} \tag{2.5.28}$$

积分上式得

$$zF\left(\frac{E_2}{T_2} - \frac{E_1}{T_1}\right) = \Delta_r H_m\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right) \tag{2.5.29}$$

式(2.5.27)、(2.5.29)奠定了电化学的热力学基础。

(2)由电池的电动势和温度系数求热力学函数

$$(\Delta_r G_m)_{T,p} = -zEF$$

$$\Delta_r H_m = -zEF + zFT\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p \tag{2.5.30}$$

$$\Delta_r S_m = zF\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p \tag{2.5.31}$$

式中，$(\frac{\partial E}{\partial T})_p$ 叫电池电动势的温度系数，即电池的电动势随温度的变化率。在利用电化学方法求算反应的热力学函数 $\Delta_r S$ 和 $\Delta_r H$ 时，温度系数是一个必不可少的量。$(\frac{\partial E}{\partial T})_p$ 有四种求法：

①以不同温度下的电动势 E 对 T 作图，直线的斜率就是$\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p$；

②由两个温度下电池的电动势，可求出平均值

$$\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p = \frac{E_2 - E_1}{T_2 - T_1}; \tag{2.5.32}$$

③由电动势与温度的关系，$E = f(T)$，求导得$\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p$

④利用电池的奈斯特方程

$$E = E^{\ominus} - \frac{RT}{zF}\ln\frac{a_G^g a_H^h}{a_C^c a_D^d}$$

$$\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p = -\frac{R}{zF}\ln\frac{a_G^g a_H^h}{a_C^c a_D^d} \tag{2.5.33}$$

(3) 由标准电动势求标准吉布斯自由能改变量和平衡常数

$$\Delta_r G_m^0 = -RT\ln K_a^0 = -zE^0 F \tag{2.5.34}$$

$$E^0 = \frac{RT}{zF}\ln K_a^0 \tag{2.5.35}$$

式中，E^0 为所有参加反应的组分都处于标准态时的电动势，z 为电极反应中电子的计量系数。

(4) 可逆电池的热效应 Q_r 和化学反应的热效应 Q_p

如果一个化学反应在电池中以可逆方式进行，这时的热效应是 Q_r

$$Q_r = T\Delta_r S_m = zFT\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p \tag{2.5.36}$$

除了上述情况外，化学反应都是热力学上的不可逆过程。在等压、不做非体积功条件下，其热效应为 Q_p。Q 是过程的函数，所以 $Q_p \neq Q_r$，但 $Q_p = \Delta_r H$。H 是状态函数，化学反应不管是以可逆方式或不可逆方式进行，只要始终态相同，$\Delta_r H$ 就相同，于是有

$$Q_p = \Delta_r H = -zEF + zFT\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p = -zEF + Q_r \tag{2.5.37}$$

$$Q_p - Q_r = -zEF \tag{2.5.38}$$

式(2.5.38)的物理意义是，一个化学反应在烧杯中进行(或在电池中短路，$w_f = 0$)，$\Delta_r H$ 全部转变为热；若在可逆电池中进行，$\Delta_r H$ 一部分转变为电功，一部分转变为热。由于能量守恒，做电功时，若是放热反应，则放热要少；若是吸热反应，则吸热要多；二者之差恰是电功。

(5) 电池的奈斯特方程和电极的奈斯特方程

对于反应 $c\text{C} + d\text{D} = g\text{G} + h\text{H}$

$$E = E^0 - \frac{RT}{zF}\ln\frac{a_G^g a_H^h}{a_C^c a_D^d} \tag{2.5.39}$$

电池的奈斯特方程与电池反应的书写方式有关，应首先正确地写出电池反应，对数项中的分式分子上是产物，分母上是反应物，当中是减号。

电极的奈斯特方程，对应的都是还原反应(这取决于氢标)，

$$\text{氧化态} + ze^- = \text{还原态}$$

$$\varphi = \varphi^0 - \frac{RT}{zF}\ln\frac{a_{\text{还原态}}}{a_{\text{氧化态}}} \tag{2.5.40}$$

这样求得的电极电势，叫还原电势。在应用电极的奈斯特方程时，不用考虑电极上实际发生的是氧化还是还原反应，这是与电池的奈斯特方程不同之处。

电池的奈斯特方程和电极的奈斯特方程是电化学中两个最重要的方程。既可以从热力学导出，也可以利用电化学势从电化学平衡中导出。

(6) 化学反应与电池的互译

化学反应与电池的互译是指，由电池表达式写出电极反应和电池反应，或根据反应设计电池，这是正确解决电化学问题的基本功。因为只有正确写出电池反应，才有可能对电

池进行正确的理论计算,从而为解决具体问题打下良好的基础;同时,研究电化学平衡的主要任务是探讨化学能与电能相互转换的规律,完成这个任务是以化学反应与电池的相互转换为基础的。

写电池反应的关键是写电极反应。虽然写的是单向反应,实际上是物质平衡和电荷平衡,而且阳极和阴极都一定是可逆的电化学反应。电极反应和电池反应,只代表电池放电时电极和电池中宏观上发生的物质变化,它并不说明这些变化在微观上是如何实现的。

设计电池的关键是,由给定的化学反应,设法找出其中所包含的氧化反应和还原反应,从而确定阳极和阴极,将确定的阳极和阴极组合在一起就构成了电池。对于非氧化还原反应,通过两端添加物质的办法制造氧化过程和还原过程。另外,若设计的电池有液体接界,应该注意使用盐桥消除液接电势。为了检验所设计的电池是否合理,一般需要对电池进行复核。即首先写出电极反应,然后再写出电池反应,若电池反应恰是指定的反应,说明该电池是合理的;否则,应该重新设计电池。

(7)金属－溶液界面间电位差、液体接界电势、接触电势、膜电势和电动势产生机理

金属－溶液界面间电位差:若将金属 Zn 插入某 $ZnSO_4$溶液中,Zn 及溶液中均含有 Zn^{2+}离子,如果 $ZnSO_4$溶液浓度很稀,则 Zn 中 Zn^{2+}的化学势必高于溶液中 Zn^{2+}的化学势,即

$$\mu(Zn^{2+},s) > \mu(Zn^{2+},aq)$$

于是 Zn^{2+}离子便由金属进入溶液;Zn 中虽然存在自由电子,但它却不能自由进入溶液。于是 Zn^{2+}离子转移的结果使 Zn 带负电而溶液带正电,在金属与溶液间形成电位差。在一定条件下,金属与溶液的平衡相间电位差有定值,用符号 ε_+、ε_-表示。见图 2.5.1。

液体接界电势:如图 2.5.2,实线表示电池中两个 HCl 溶液间的相界面。由于 $m_2 > m_1$,H^+和 Cl^-将自动地由溶液 2 向溶液 1 扩散。因为 H^+的扩散速度大于 Cl^-的扩散速度,使得界面处溶液 1 一侧出现过剩的 H^+而带正电;溶液 2 一侧由于过剩的 Cl^-面带负电,于是在界面处产生了电位差。电位差的产生使 H^+的扩散速度减慢,同时加快了 Cl^-的扩散速度,最后形成稳定的双电层,达到稳定状态,此时 H^+和 Cl^-以相同的速度通过界面,电位差保持恒定,这就是液接电势,用符号 E_j表示。若正负离子的扩散速度相等,则不产生液接电势。

接触电势:当两种金属接触时,由于不同金属的电子逸出功不同,电子在相间流动。见图 2.5.3。由于 Zn 中的电子逸出功小于 Cu 中的电子逸出功,相界面附近的电子便由 Zn 进入 Cu 相,结果 Zn 带正电 Cu 带负电,于是相间产生电位差。相间电位差的形成对电子的流动产生屏蔽作用,电子转移很快达到平衡,相间产生稳定的电位差,用符号 $E_{接触}$表示。

膜平衡和膜电势:只允许一种或几种离子透过,对其他离子却像一个刚性的壁不可穿透,这种对离子透过具有高选择性的膜叫半透膜。如图 2.5.4 是一张 K^+的半透膜,膜两侧分别是浓度不同的 KCl 溶液,若 $m_1 > m_2$,则 K^+倾向于由 m_1溶液向 m_2溶液扩散,使得膜的 m_2一侧产生净的正电荷,m_1一侧产生净的负电荷,即在膜中产生电场。膜中电场的产生减慢了 K^+的扩散过程,最终达到平衡,宏观上扩散即告停止,称为膜平衡。在一定条件下膜平衡在两侧形成稳定的双电层,此双电层的电位差叫做膜电势。用符号 $E_膜$表

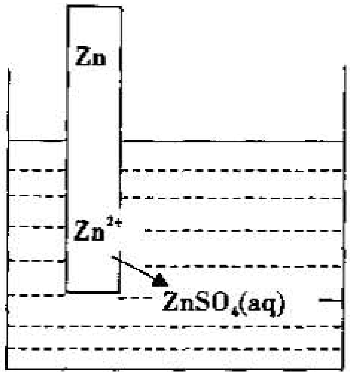


图 2.5.1　金属 - 溶液界面间电位差的形成图

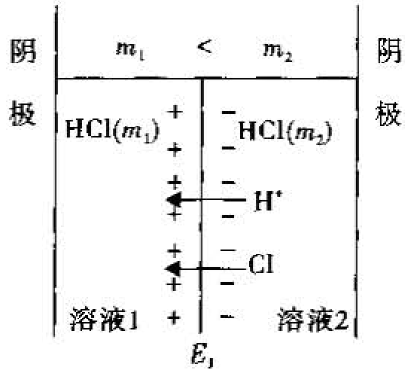


图 2.5.2　液体接界电势的形成

示。金属与溶液间的接触平衡也可以当作膜平衡看待。

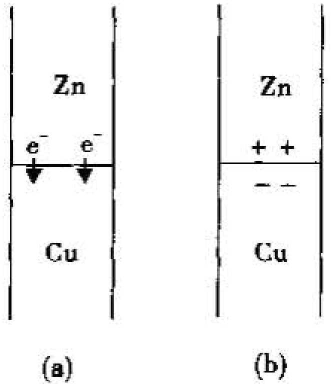


图 2.5.3　接触电势的形成图

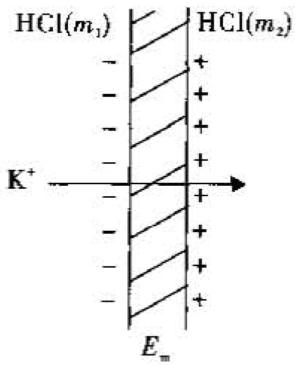


图 2.5.4　膜平衡和膜电势的概念

原电池的电动势等于组成电池的各个界面上所产生的电位差的代数和。整个电池的电动势

$$E = \varepsilon_+ + \varepsilon_- + E_J + E_{接触} + E_{膜} \tag{2.5.41}$$

(8)标准氢电极和氢标电极电势

标准氢电极为 Pt | H_2(理想气体,p^0) | $H^+(a=1)$ 。其中参与电极反应的 $H_2(g)$ 和 $H^+(aq)$均应处于标准态,即氢是 101 325 Pa 下的理想气体,氢离子的活度等于 1。在电极上进行的反应为

$$2H^+(a=1) + 2e^- \longrightarrow H_2(p^0)$$

规定任何温度下,标准氢电极的电极电势均为零,即

$$\varphi^0(H^+/H_2) = 0$$

任意电极的电极电势:以标准氢电极为阳极,指定电极为阴极组成一个电池,该电池的电动势定义为电极的电极电势。即电池

标准氢电极 ‖ 任意电极

的电动势为 E,则

$$\varphi = E$$

显然,按照这种定义给出的电极电势 φ 并不等于电极中金属与溶液界面间的电位差,而是此电位差对于标准氢电极中相间电位差的相对值。这样规定的电极电势叫氢标电势。在上述定义的电池中,指定电极应发生还原反应,所以,氢标电极电势又叫还原电势。若电极上实际发生还原反应则 $\varphi>0$,而且其值越正表明该还原反应趋势越大。相反,若电极上实际发生氧化反应则 $\varphi<0$,而且其值越负表明该氧化反应趋势越大,即进行还原反应的趋势越小。因此任意电极的电势可正可负,相对而言,其值越大说明该还原反应越容易进行。当参与电极反应的所有物质都处于各自的标准态时的电极电势叫做标准电极电势,用 φ^0 表示。任意电极的标准电极电势可以通过该电极上的摩尔吉布斯自由能函数改变量来求取。即对任意电极:

$$\text{氧化态} + ze \longrightarrow \text{还原态}$$

$$\Delta_r G_m^0 = v_{\text{还原态}} \Delta_f G_{m\ \text{还原态}}^0 - v_{\text{氧化态}} \Delta_f G_{m\ \text{氧化态}}^0 = -zF\varphi^0 \qquad (2.5.42)$$

4. 电极过程动力学

(1)极化与超电势

在有电流通过的情况下,电极电势偏离平衡电势的现象叫做极化。不可逆电势与可逆电势差的绝对值叫超电势。极化的实质是为了克服电极过程的阻力而额外付出的能量。当电路中有电流通过时,电极上必然发生一系列以一定速度进行的过程,这些过程或多或少地存在着阻力,要克服这种阻力,相应地需要一定的推动力,表现在电极电势上就会出现偏离。由于阻力的性质不同,极化有电化学极化、浓差极化和电阻极化等。由于电化学反应的迟缓性而引起的电极电势偏离平衡电势的现象叫做电化学极化;由于扩散的迟缓性而引起的电极电势偏离平衡电势的现象叫做浓差极化;由于电极表面生成一层氧化物薄膜或其他物质从而增大了电阻而引起的电极电势偏离平衡电势的现象叫做电阻极化。各种极化同时存在。

$$\eta = |\varphi_{ir} - \varphi_r|$$

阴极超电势 $$\varphi_{\text{阴}} = \varphi_r - \varphi_{ir} \qquad (2.5.43)$$

阳极超电势 $$\varphi_{\text{阳}} = \varphi_{ir} - \varphi_r \qquad (2.5.44)$$

$$\eta = \eta_{\text{浓}} + \eta_{\text{电}} \qquad (2.5.45)$$

式中,$\eta_{\text{浓}} + \eta_{\text{电}}$ 分别是浓差极化和电化学极化所引起的电势偏离。如果还存在电阻极化,还应再加上一项。

(2)极化的规律性和极化的意义

不论极化产生的原因如何,不论是电解池还是原电池,作为极化的结果,总是毫无例外地使阴极电势降低,使阳极电势升高。对于原电池,极化使电池电势降低,对外做功的本领减少;对于电解池,极化使外加电压升高,消耗的电能增加。

根据电极电势的意义,阴极电势降低,意味着阴极上发生还原反应的趋势减小;阳极电势升高,意味着阳极上发生氧化反应的趋势减小。因此不论阴极和阳极,极化都是为了克服过程的阻力所付出的代价,结果使电极过程难于进行。即极化程度越大,阴极上的还原反应越难进行,阳极上的氧化反应越难进行。

(3)不可逆情况下的电池和电解池

电池的电动势:一个指定电池具有一定的电动势,而与外短路无关。由

$$E = -\Delta G/zF \tag{2.5.46}$$

其中，$-\Delta G$ 是电池内化学反应所释放的化学能，而 zF 是电池所释放的能量，所以电动势是电池释放 1 C 电量时电池反应所产生的化学能。在可逆条件下，化学能全部转变为电能，所以电动势是电池释放 1 C 电量时所能提供的电能的上限，因此电动势是电池做功本领的标志。由于

$$E = \varphi_{r,阴} - \varphi_{r,阳} \tag{2.5.47}$$

对于实际放电的电池，电极电势之差（$\varphi_{r,阴} - \varphi_{r,阳}$）叫电池的电势。在可逆情况下电池的电势才叫电动势或平衡电势；在不可逆情况下，由于极化作用，使得 $\varphi_{ir,阴} < \varphi_{r,阴}$；$\varphi_{ir,阳} > \varphi_{r,阳}$，因而

$$\varphi_{ir,阴} - \varphi_{ir,阳} < E \tag{2.5.48}$$

即正常工作的电池的电势小于其电动势。

电池的端电压：电池的端电压也称电池的工作电压，用符号 $U_{端}$ 表示，它是指两个电极金属端的电位降，$U_{端}$ 等于电池阴极金属端的电位减去阳极金属端的电位，是单位正电荷在外电路中所释放的能量，因此它是从电池获得能量多少的标志。

电解池的外加电压：外加电压是指为了使电解池正常进行电解，外电源加在电解池两极上的电压，用符号 $U_{外}$ 表示。显然，外加电压不可小于电池的电动势，否则就不是电解而是放电。

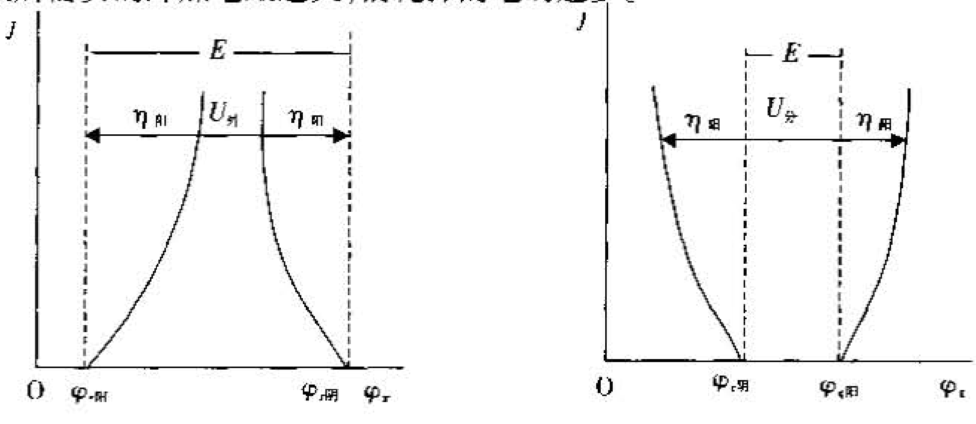
电解池的分解电压：为了使某电解池连续不断地发生电解，所必需的最小外加电压叫做分解电压，用符号 $U_{分}$ 表示。显然 $U_{外} > U_{分}$ 是电解必须满足的条件。从理论上讲，$U_{分}$ 应该等于电动势 E，所以 E 也称作理论分解电压。实际上，由于极化，分解电压总是大于电动势。

在可逆情况下，总有如下关系：

$$U_{端} = U_{分} = U_{外} = E \tag{2.5.49}$$

(4) 不可逆情况下的电池的端电压和电解池的外加电压

由图 2.5.5 可以看出，对于原电池，电流密度越大，即电池放电的不可逆程度越高，端电压越小，所获得的电功越少。对于电解池，电流密度越大，即电池放电的不可逆程度越高，两极上所需要的外加电压越大，消耗掉的电功越多。



(a)电池　　(b)电解池

图 2.5.5　电池的端电压、电解池的外加电压与电流密度的关系

(5)电解池中的电极反应

在一个指定的电解池中,每一种离子从溶液中析出都有它对应的电极。这些电极的电势称为相应物质的析出电势。某物质的析出电势是指它所对应的电极的实际电极电势。在一定温度下的析出电势既与溶液的浓度有关,也与超电势有关。因而析出电势是φ_{ir},而不是φ_r或φ^0。

金属离子的析出:由于$U_{外}=\varphi_{ir,阳}-\varphi_{ir,阴}$,所以,在阳极上析出电势越低,阴极上析出电势越高,所需要的外加电压越小。因此,当电解池的外加电压从零开始逐渐增大时,在阳极上总是析出电势较低的物质,而在阴极上则是析出电势较高的物质。

如果一开始就给电解池以很高的电压,此电压高于阳极上最高析出电势与阴极上最低析出电势之差,则会出现几种物质同时从电极上析出。

金属离子的分离:为了有效地将两种离子分离,两种金属的析出电势至少应相差0.2 V左右。当两种金属的析出电势相等或近似相等时,二者将在阴极上同时析出形成合金。

练习题

一、选择题

1. 有关电化学系统,下面叙述不正确的是

(A) 电化学系统由导体和半导体构成,是一个多相体

(B) 由于有些带电粒子不能进入所有各相,因而存在相间电位差

(C) 相间电位差不能进行直接的实验测量

(D) 电位差计可以测量两金属电极间的电位差

2. 若物质量的基本单元规定为单位电荷对应的物质的量,下面书写不正确的是

(A) 对于任意离子,记作1 mol H^+,1 mol(1/3 Fe^{3+}), 1mol(1/2 Fe^{2+})

(B) 对$CaCl_2$溶液,摩尔电导率的加和公式为

$$\Lambda_m(1/2\ CaCl_2)=\lambda(1/2\ Ca^{2+})+\lambda(Cl^-)$$

(C) 对$CaCl_2$溶液,摩尔电导率的加和公式为

$$\Lambda_m(CaCl_2)=\lambda(Ca^{2+})+2\lambda(Cl^-)$$

(D)对于参与氧化或还原反应的任意物质M,记作1 mol $\frac{1}{z}M$

3. 有关电解质溶液的导电机理,下面叙述正确的是

(A) 电解质溶液的导电机理是离子的定向迁移

(B) 电解质溶液的导电机理是电极上发生的氧化还原反应

(C) 电解质溶液的导电机理是离子的定向迁移和电极上发生的氧化还原反应

(D) 电解质溶液和金属导体的导电机理相同

4. 有关离子的淌度、离子的电迁移数,下面叙述不正确的是

(A) 离子的淌度、离子的电迁移数,决定于离子的本性

(B) 离子的淌度、离子的电迁移数,与电位梯度没有关系

(C) 离子的淌度、离子的电迁移数,不随外加电压而变

(D) 离子的淌度、离子的电迁移数,随电解质浓度而变

5. 有关电解质溶液的导电能力,下面叙述正确的是

(A) 电解质溶液的导电能力决定于溶液中所含离子的电荷数目

(B) 电解质溶液的导电能力决定于离子的电迁移率

(C) 电解质溶液的导电能力决定于溶液中所含离子的电荷数目和离子的电迁移率

(D) 温度越高电解质溶液的导电能力越弱

6. 有关电导率、摩尔电导率的导电能力,下面叙述不正确的是

(A) 强电解质,摩尔电导率 Λ_m 随浓度降低而增加

(B) 弱电解质,当浓度较低时,Λ_m 随浓度降低而急剧增加

(C) 强电解质无限稀溶液的摩尔 Λ_m 可以用外推法求得

(D) 电导率 κ 随浓度增加而增加

7. 有关离子独立运动定律,下面叙述不正确的是

(A) 在无限稀条件下,离子间无静电作用,离子在溶液中的运动是独立的

(B) 在无限稀条件下,弱电解质完全电离,强电解质和弱电解质没有区别

(C) 弱电解质的极限摩尔电导率可以借助强电解质用实验方法获得

(D) 离子和电解质的摩尔电导率关系为 $\Lambda_m^\infty = \lambda_+^\infty + \lambda_-^\infty$

8. 当温度一定时,影响电解质水溶液离子平均活度系数的主要因素是

(A) 离子的本性　　　　(B) 电解质的强弱

(C) 共存的它种离子的性质　　　　(D) 离子浓度及离子电荷数

9. 电导法测定 HAc 的电离平衡常数时,惠斯登电桥平衡点的示零仪器不能选用

(A)通用示波器　　　　(B)耳机

(C)交流毫伏表　　　　(D)直流检流计

10. 对消法测定电池电动势,标准电池所具备的最基本条件是

(A) 电极反应的交换电流密度很大,可逆性大

(B) 高度可逆,电动势温度系数小,稳定

(C) 电池可逆,电势具有热力学意义

(D) 电动势精确已知,与测量温度无关

11. 对于液接电势,下面说法中正确的是

(A) 可以采用盐桥完全消除　　　　(B) 既难以用实验测定又不能准确地计算

(C) 可用对消法测量其大小　　　　(D) 规定液接电势与电动势同号

12. 在下列各种溶液中可作盐桥溶液的是

(A) 可溶性惰性强电解质溶液

(B) 正负离子的扩散速度几乎相同的稀溶液

(C) 正负离子的扩散速度几乎相同的浓溶液

(D) 正负离子的扩散速度接近,浓度较大的惰性盐溶液

13. 利用铂电极电解氯化钾水溶液,在两极之间放置隔膜,并于两电极附近分别滴入几滴酚酞溶液,观察到溶液中的显色情况是

(A) 在阴极区显红色

(B) 在阳极区显红色

(C) 阴极区和阳极区只有气泡冒出，均不显色

(D) 阴极区和阳极区同时显红色

14. 当有电流通过电极时，电极发生极化。电极极化遵循的规律是

(A) 阴极极化电势增加，阳极极化电势减少

(B) 在原电池中，正极电势减少，负极电势增加，在电解池中，阳极电势增加，阴极电势减少

(C) 在原电池中，正极电势增加，负极电势减少，在电解池中，阳极电势增加，阴极电势减少

(D) 在原电池中，正极电势减少而负极电势增大，在电解池中，阳极电势减少而阴极电势增大

15. 还原电极电势指的是下面哪个电池的电动势？

(A) (+)标准氢电极 ‖ 待测电极(-)

(B) (-)待测电极 ‖ 标准氢电极(+)

(C) (-)标准氢电极 ‖ 待测电极(+)

(D) (+)待测电极 ‖ 标准氢电极(-)

16. 某电池反应可写成：(1) $H_2(p_1) + Cl_2(p_2) = 2HCl$ 或 (2) $1/2H_2(p_1) + 1/2Cl_2(p_2) = HCl$，这两种不同的表示式算出的 E、E 、$\Delta_r G_m$ 和 K 的关系是

(A) $E_1 = E_2, E_1 = E_2, \Delta_r G_{m,1} = \Delta_r G_{m,2}, K_1 = K_2$

(B) $E_1 = E_2, E_1 = E_2, \Delta_r G_{m,1} = 2\Delta_r G_{m,2}, K_1 = (K_2)^2$

(C) $E_1 = 2E_2, E_1 = 2E_2, \Delta_r G_{m,1} = 2\Delta_r G_{m,2}, K_1 = 2K_2$

(D) $E_1 = E_2, E_1 = E_2, \Delta_r G_{m,1} = (\Delta_r G_{m,2})^2, K_1 = (K_2)^2$

17. 下列电池中，哪一个的电池反应为 $2H^+ + OH^- = H_2O$

(A) (Pt)H_2 | HCl(aq) ‖ OH^- | O_2(Pt)

(B) (Pt)H_2 | NaOH(aq) | O_2(Pt)

(C) (Pt)H_2 | NaOH(aq) ‖ HCl(aq) | H_2(Pt)

(D) (Pt)$H_2(p_1)$ | H_2O(l) | $H_2(p_2)$(Pt)

18. 为求 AgCl 的活度积，应设计电池为

(A) Ag, AgCl | HCl(aq) | $Cl_2(p^0)$(Pt)

(B) (Pt)$Cl_2(p^0)$ | HCl(aq) ‖ $AgNO_3$(aq) | Ag

(C) Ag | $AgNO_3$(aq) ‖ HCl(aq) | AgCl, Ag

(D) Ag, AgCl | HCl(aq) | AgCl, Ag

19. 电解金属盐的水溶液时，在阴极上

(A) 还原电势愈正粒子愈容易析出

(B) 还原电势与其超电势之代数和愈正粒子愈容易析出

(C) 还原电势愈负的粒子愈容易析出

(D) 还原电势与其超电势之和愈负粒子愈容易析出

20. 为了延长海水中轮船的寿命，在轮船下面固定哪种金属为好？

(A)铜　　(B)铁

(C)镀锡铁　　(D)锌

21. 一定温度和浓度的水溶液中，Li^+、Na^+、Rb^+的摩尔电导率依次增大的原因是

(A)离子浓度依次减弱　　(B)离子的水化作用依次减弱

(C)离子的迁移数依次减小　　(D)电场强度的作用依次减弱

22. 水溶液中 H^+ 和 OH^- 的电迁移率特别大，其原因是

(A)发生电子传导　　(B)发生质子传导

(C)离子荷质比大　　(D)离子水化半径小

二、计算题

1. 电池 $Pb-Hg(x_{Pb}=0.016\,5)\mid Pb(NO_3)_2(aq)\mid Pb-Hg(x_{Pb}=0.000\,625)$，其中 x 代表 Pb 在汞齐中的物质的量分数。假设上述汞齐可视为理想溶液。

(1)计算该电池在 25 ℃时的电动势；

(2)设该电池在 25 ℃，101 325 Pa 下可逆放出 2 mol e 的电量，求电池反应的热效应；

(3)设 T,p 同上，但使电池在两极短路的情况下放电，求电池反应的热效应；

(4)若使电池在端电压为 0.8E 的条件下放出 1 mol e 的电量，求电池反应的热效应。

2. 已知 298 K 时的下列数据：

	$PbSO_4(s)$	Pb^{2+}	SO_4^{2-}
$\Delta_f H_m^0/(kJ\cdot mol^{-1})$	-918.4	1.63	-907.5
$\Delta_f G_m^0/(kJ\cdot mol^{-1})$	-811.2	-24.3	-742.0

试求 25 ℃时，电池

$$Pb-PbSO_4(s)\mid SO_4^{2-}\parallel Pb^{2+}\mid Pb(s)$$

的电动势 E 及其温度系数 $(\partial E^0/\partial T)_p$。

3. 电池

$$(Pt)H_2(p^0)\mid H_2SO_4(0.01\ mol\cdot kg^{-1})\mid O_2(p^0)(Pt)$$

25 ℃时的电动势 $E=1.28$ V，已知液态水的

$$\Delta_f H_m^0(298\ K)=-2.861\times10^5\ J\cdot mol^{-1}$$

(1)计算此电池电动势的温度系数；

(2)假定温度在 0 ~25 ℃之间，此反应的 $\Delta_r H_m$ 为常数，计算电池在 0 ℃时的电动势。

4. 电池

$$(Pt)H_2(p^0)\mid NaOH(aq)\mid Bi_2O_3(s)-Bi$$

在 18 ℃时，电动势 $E=384.6$ mV，在 10 ~35 ℃之间，$(\partial E^0/\partial T)_p=-0.39\ mV\cdot K^{-1}$。已

知 18 ℃时液态水的 $\Delta_f H_m^0(291\ K) = -2.859\times10^5\ J\cdot mol^{-1}$，试求 $Bi_2O_3(s)$ 在18 ℃时的摩尔生成热。

5. 在 18 ℃时，电池

$$(Pt)H_2(p^0)\ |\ H_2SO_4(aq)\ |\ O_2(p^0)(Pt)$$

的电动势 $E = 1.229\ V$，试求：

(1) 反应 $2H_2 + O_2 \longrightarrow 2H_2O(l)$ 在 18 ℃时的标准平衡常数；

(2) 反应 $2H_2 + O_2 \longrightarrow 2H_2O(g)$ 在 18 ℃时的标准平衡常数，已知水在 18 ℃时的蒸气压为 2 064 Pa；

(3) 18 ℃时，饱和水蒸气解离成 H_2 和 O_2 的解离度。

6. 电池

$$Zn-ZnO\ |\ NaOH(0.02\ mol\cdot kg^{-1})\ \ H_2(p^0)(Pt)$$

25 ℃时 $E = 0.420\ V$，已知液态水的标准生成自由能 $\Delta_f G_m(298\ K) = -2\ 372\times10^5 J\cdot mol^{-1}$，求固体氧化锌的标准生成自由能。

7. 已知：

(1) 电池 $(Pt)H_2(p^0)\ |\ NaOH(aq)\ |\ HgO\ |\ Hg$ 的 $E = 0.926\ 5\ V$；

(2) 298 K，p^0 时，1 mol H_2 与 O_2 化合时，放热 2 885.8 kJ；

(3) 298 K 各物质的标准熵为：

物质	HgO	O_2	$H_2O(l)$	Hg(l)	H_2
$S_m^0/J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}$	73.2	205.1	70.1	77.4	130.7

利用上述数据计算 HgO(s) 298 K 时的离解压。

2.6 表面现象与胶体化学

表面化学的研究对象是相界面，即研究它的性质、结构及所发生的各种现象，所以表面化学又叫界面化学。胶体是一类具有巨大相界面的系统，它的行为与界面性质往往是同一个问题的两个方面，是不可分割的整体。

表面现象产生的根源在于，处于表面上的分子与相内部的分子，无论是受力情况还是能量状态，都是有差别的，表面上存在着一种不平衡力场，具有巨大相界面的体系是一种热力学不稳定体系。这种不平衡力场的表现形式就是表面张力的存在，所以表面张力是一切表面现象产生的根源。如附加压力，小液滴的饱和蒸气压增大，小颗粒固体的溶解度增大，胶体颗粒的聚结不稳定性等等。但由于尺寸效应，胶体又有一些常规颗粒不具有的性质，如丁达尔效应、沉降平衡等。大分子体系只是在粒子大小上与胶体一致，但它是一种热力学稳定体系，只是在渗透压等依数性上与胶体相仿，所以它更有一些不同于胶体的特殊性质。由于固体表面不平衡力场的存在，固体表面具有自发地吸附其他物质以降低

表面自由能的倾向，这是多相催化研究的出发点。因此表面和胶体化学的基础知识是许多学科发展的基石。

这部分的重点在于：从表面张力出发，理解和掌握一些基本概念，如 Young - Laplace 方程及其应用，Kelvin 公式及其对一些亚稳平衡的解释，溶液吸附的 Gibbs 方程，表面活性物质的结构特征及其作用；胶体的光学性质、动力性质和电学性质，ζ 电位及胶体的稳定与聚沉；大分子的一些基本知识和唐南平衡等。至于固气吸附和多相催化放在第五章介绍。

1. **表面化学**

（1）表面张力和表面自由能

表面张力：表面上总是存在一种企图使表面收缩的力，定义作用在表面上引起表面收缩的单位长度的力为表面张力，符号用 γ 表示，单位为 $N \cdot m^{-1}$。表面张力的方向和作用点：设想在表面上任意画一条线，表面张力总是作用在该线两侧，垂直于该线，方向向外，使表面张紧。在液体表面的边界上，表面张力垂直于边界线而指向表面内部，力图使表面缩小。如果表面是弯曲的，则表面张力沿着曲面的切线方向。

表面张力是普遍存在的，不仅液体表面有，固体表面也有，而且在固 - 液界面、液 - 液界面以及固 - 固界面处也存在相应的界面张力。界面张力是表面化学中最重要的物理量，它是产生一切表面现象的根源。

影响表面张力的主要因素是温度，一般是温度升高，表面张力降低。

表面功和表面自由能：定义在一定条件下，可逆地增加系统的表面积时所做的功叫表面功，是非体积功，用 W_f 表示。定义增加 1 m^2 表面积时需要的表面功，即 1 m^2 表面上的分子比同样数量的内部分子所多出的能量叫表面自由能，符号也用 γ 表示，单位为 $J \cdot m^{-2}$。表面能：若一个系统的表面积为 A，其整个表面所多出的能量为 γA，这部分能量称表面能。应该注意的是，γA 并非系统表面上的能量，而是表面上的分子比同量的内部分子所额外超出的能量。

表面自由能的热力学定义为

$$\gamma = \left(\frac{\partial U}{\partial A}\right)_{S,V,n_B} = \left(\frac{\partial H}{\partial A}\right)_{S,P,n_B} = \left(\frac{\partial F}{\partial A}\right)_{T,V,n_B} = \left(\frac{\partial G}{\partial A}\right)_{T,P,n_B}$$

表面自由能的广义定义可理解为相应的特征变量和组成不变的情况下，每增加单位面积时其特性函数的增值；狭义定义是指在等温、等压和组成不变时，每增加单位面积时体积吉布斯自由能的增值。

表面张力和表面自由能意义不同，单位不同，但两者数值相等，量纲相同，因此从符号上不再区别。实际上两者只不过是同一种表面性质的两种不同描述方式。

（2）弯曲液面下的附加压力——Young - Laplace 方程

附加压力的概念：定义附加压力

$$p_s = \Delta p = p_{内} - p_{外} \tag{2.6.1}$$

式中，p_s 是附加压力；$p_{内}$ 是液体内部压力；$p_{外}$ 是液体外部压力。由式(2.6.1)可以看出，p_s 实质上是作用在液体表面上表面张力的合力，若是平面，合力为零，$p_{内} = p_{外}$；若是凸面，合力指向液体内部，$p_{内} = p_{外} + p_s$；若是凹面，合力指向液体外部，$p_{内} = p_{外} - p_s$。总之，在弯

曲表面上由于表面张力的存在，使弯曲表面下液体受到一个附加压力 p_s，p_s作用的方向总是指向曲面的球心。弯曲表面下附加压力遵从 Young - Laplace 公式。

Young - Laplace 方程

$$p_s = \gamma\left(\frac{1}{R'_1} + \frac{1}{R'_2}\right) \tag{2.6.2}$$

式中，p_s是附加压力；γ 是液体的表面张力；R'_1、R'_2分别是曲面的两个曲率半径。若是球面，$R'_1 = R'_2 = R'$ 式(2.6.2)为

$$p_s = \frac{2\gamma}{R'} \tag{2.6.3}$$

对于液膜构成的气泡，因为有两个表面，所以泡内的附加压力应为

$$p_s = \frac{4\gamma}{R'} \tag{2.6.4}$$

根据 Young - Laplace 方程可知，当液体或固体高度分散成极微小的颗粒之后，颗粒内部的压力将明显增加，例如在常压下，杯子中水的压力约为 p^0，而半径为 10^{-8} m 的小雾滴的压力高达 144.7 p^0，这就是为什么在水溶液体系中不能获得固体纳米粒子的原因。

由于表面张力的作用，才有毛细现象。即在毛细管中形成凹面的液体(润湿)将使液体在管内上升，而形成凸面的液体在管中下降，上升或下降的高度可用下式计算：

$$p_s = \frac{2\gamma}{R'} = \Delta\rho gh \tag{2.6.5}$$

$$h = \frac{2\gamma}{R'\rho_1 g} \tag{2.6.6}$$

式中，$\Delta\rho$ 为曲面两边物质的密度差。若一边为气体，则气体密度与液体密度相比一般可忽略不计，则 $\Delta\rho \approx \rho_1$。式中 R'为曲面的曲率半径。更一般的情形是液体与管壁之间的接触角为 θ，则 $R' = R/\cos\theta$，则式(2.6.5)可写为

$$\frac{2\gamma\cos\theta}{R} = \Delta\rho gh \tag{2.6.7}$$

(3)弯曲液面下液体的蒸气压——Kelvin 方程

由于表面张力的作用，弯曲液面下液体所受到的力还使得小液滴的蒸气压比平面上的大，小颗粒的溶解度比大颗粒大，凹面上的蒸气压比平面上的低，大小数值可用 Kelvin 公式计算。从而可以解释为什么新相难成，解释亚稳态平衡——过饱和蒸气，过冷液体，过热液体等由表面张力引起的一类现象。

弯曲液面下液体的蒸气压公式，即 Kelvin 公式

$$RT\ln\left(\frac{p_r}{p^0}\right)_g = \frac{2\gamma M}{\rho R'} \tag{2.6.8}$$

式中，γ 为液体的表面张力；M 为纯液体的摩尔质量；ρ 为密度；p^0 为平面液体上的蒸气压；p 为曲率半径为 R'的弯曲表面上的蒸气压。

从该式可知，对于液滴(凸面，$R' > 0$)，其半径愈小，蒸气压反而愈大。而对于蒸气泡(凹面，$R' < 0$)，其半径愈小，液体在泡内的蒸气压也愈低。开尔文公式也可被推广应用于比较两个不同液滴的蒸气压，其表达式为

$$RT\ln\frac{p_2}{p_1}=\frac{2\gamma M}{\rho}\left(\frac{1}{R'_2}-\frac{1}{R'_1}\right) \tag{2.6.9}$$

固体颗粒大小和溶解度的关系

$$\ln\frac{x_B}{x_B^0}=\frac{2\gamma M_B}{RT\rho_B r} \tag{2.6.10}$$

式中，γ 是固体溶质与溶液间界面张力；x_B^0 是正常溶解度；x_B是颗粒半径为 r 的固体溶解度；M_B是溶质 B 的摩尔质量；ρ_B是固体 B 的密度。

此式表明，颗粒半径越小，溶解度越大；它还表明，界面张力越大，颗粒大小对溶解度的影响越大。

固体熔点与颗粒半径的关系：

$$\ln\frac{T_m}{T_m^0}=\frac{-2\gamma M_B}{\Delta_S^l H_m\rho r} \tag{2.6.11}$$

式中，T_m^0 是指一般大小固体颗粒半径为 r_0时的熔点；T_m是半径为 r 的小颗粒的熔点，M_B是溶质 B 的摩尔质量；ρ 是固体 B 的密度；γ 是固液界面张力；$\Delta_S^l H_m$ 是物质 B 的摩尔熔化热。

(4)亚稳态相平衡

过饱和蒸气、过热液体和过冷液体这类物质状态，统称为亚稳态。亚稳态是热力学上的不稳定状态，但在一定条件下能够存在，这种平衡叫亚稳平衡。亚稳相的产生，是相变过程的"滞后"现象，即达到正常相变温度时新相并不出现。由热力学的观点来看，这是由于形成新相的同时必产生新的相界面，于是必须提供必要的界面能 Ar。亚稳相的存在，正是系统为了积蓄这部分能量而表现出的行为。从能量的角度看，亚稳相平衡，是界面张力所引起的一类现象。

(5)溶液吸附——Gibbs 吸附公式

溶液吸附的概念：由于表面张力的作用，系统为了自发降低能量，会造成表面浓度与本体浓度不同的现象，这种现象叫溶液的表面吸附。对于表面活性物质，表面层浓度大于本体浓度；对于非表面活性物质，表面层浓度小于本体浓度。溶液浓度、表面张力和吸附量之间的关系，通常称为吉布斯吸附公式：

$$\Gamma_2=-\frac{a_2}{RT}\frac{d\gamma}{da_2} \tag{2.6.12}$$

式中，Γ_2 称为溶质(2)的表面超额，它是相对于溶剂(1)的表面超额为零的相对值，是指单位面积的表面层溶剂中所含溶质的物质的量与具有相同质量溶剂的本体溶液中所含溶质的物质的量之差。由式(2.6.12)可知

当$\frac{d\gamma}{da_2}<0$，即增加溶质活度溶液表面张力下降者，则 $\Gamma_2>0$，发生正吸附，这种溶质称为表面活性物质；反之，$\frac{d\gamma}{da_2}>0$，增加溶质活度表面张力增加者，$\Gamma_2<0$，发生负吸附，这种溶质为非表面活性物质。

原则上，吉布斯吸附公式对任何两相都可以适用。

(6)接触角和润湿作用

接触角的概念：γ_{l-g}和γ_{l-s}之间的夹角叫接触角，如图2.6.1。

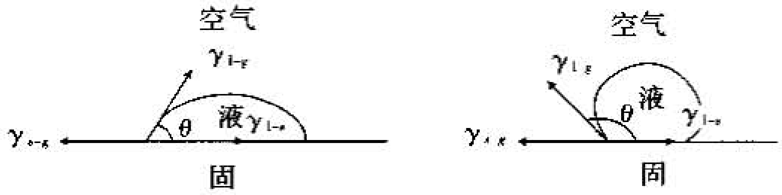


图2.6.1　液体在固体表面上的接触角

$\theta>90°$，不润湿；

$\theta<90°$，润湿；

$\theta=0°$，完全润湿。

表面活性剂的HLB值为8、10者往往作为润湿剂。

(7)粘附功、内聚功、浸湿功和铺展系数

在恒温恒压可逆条件下，将气－液与气－固界面转变为液－固界面，该过程吉布斯自由能的变化值W_a叫粘附功。

$$W_a=-\Delta G=\gamma_{l-g}+\gamma_{s-g}-\gamma_{l-s}=\gamma_{g-l}(1+\cos\theta) \tag{2.6.13}$$

W_a越大，液体愈容易润湿固体。

在恒温恒压可逆条件下，两个同样的液体转变为一个液柱的过程，该过程吉布斯自由能的变化值W_c叫内聚功。

$$W_c=-\Delta G=2\gamma_{l-g} \tag{2.6.14}$$

W_c是液体本身结合牢固程度的一种量度。

在恒温恒压可逆条件下，将具有单位表面积的固体浸入液体中，气－固界面转变为液－固界面，该过程吉布斯自由能的变化值W_i叫浸湿功。

$$W_i=-\Delta G=\gamma_{s-g}-\gamma_{l-s}=\gamma_{g-l}\cos\theta \tag{2.6.15}$$

W_i是液体在固体表面取代气体能力的一种量度。有时也被用来表示对抗液体表面收缩而产生的浸湿能力，故又称为粘附张力。$W_i>0$是液体浸湿固体的条件。

定义在恒温恒压可逆条件下，铺展一单位面积时，体系吉布斯自由能的变化值为

$$S=-\Delta G=\gamma_{s-g}-\gamma_{l-g}-\gamma_{l-s}=\gamma_{l-g}(\cos\theta-1) \tag{2.6.16}$$

S称为铺展系数，当$S>0$时液体可以在固体表面上自动铺展。

(8)表面活性剂结构与HLB值

表面活性剂是指当它们以低浓度存在于某一体系中时，能显著降低体系表面张力，具有两亲分子结构的物质。两亲分子结构是指一端是亲水基团，一端是疏水基团。有支链的憎水基团比其直链同系物更能降低水的表面张力。对于非离子型表面活性剂的HLB值定义如下：

$$\text{非离子型表面活性剂的HLB值}=\frac{\text{亲水基部分的摩尔质量}}{\text{表面活性剂的摩尔质量}}\times\frac{100}{5}$$

$$=\frac{\text{亲水基质量}}{\text{亲水基质量}+\text{憎水基质量}}\times\frac{100}{5}$$

$$=(\text{亲水基质量\%})\times\frac{1}{5} \qquad (2.6.17)$$

石蜡 HLB = 0，聚乙二醇 HLB = 20，非离子型表面活性剂的 HLB 值介于 0 ~ 20 之间，HLB 值越高，亲水性越好，表面活性越好。

(9) 临界胶束浓度和增溶现象

形成胶束的最低浓度叫临界胶束浓度，用 CMC 表示。在临界胶束浓度时，随表面活性剂浓度的增加，溶液的密度增加，电导率急剧增加，摩尔电导率急剧下降，表面张力、界面张力、渗透压及去污作用基本不再增加。

增溶现象发生在有大量胶束形成离子型表面活性剂溶液中。增溶作用实际上是碳氢化合物溶解于胶束内憎水基团的地方。增溶作用可以使被溶物的化学势大大降低，是自发过程；是一个可逆的平衡过程；增溶后不存在两相，但又不同于溶解过程，质点数目没有增多，依数性基本不变。

2. 胶体化学

(1) 胶体的概念

胶体是一种特有的高分散体系，分散相粒子大小介于 $10^{-9} \sim 10^{-7}$ m（即 1 ~ 100 nm）之间，是一个多相的热力学不稳定、不可逆体系。

大分子溶液，分散相粒子大小也介于 $10^{-9} \sim 10^{-7}$ m（即 1 ~ 100 nm）之间，所以具有胶体的一些特性（如扩散慢、不透过半透膜、有丁达尔效应等），但它是一种真溶液，是一个均相的热力学稳定、可逆体系。

(2) 胶体的结构

如由下述反应制备 AgI 溶胶：

$$AgNO_3 + KI = AgI + KNO_3$$

其中 KI 过量，则 AgI 胶体的结构为

$$[(AgI)_m nI^- \cdot (n-x)K^+]^{x-} xK^+$$

其中：①$(AgI)_m$ 为胶核，m 表示胶核中含 AgI 的分子数，通常是一个很大的数值（约在 10^3 左右）。胶核是固体粒子的集合体，它是胶粒的中心部分。

②nI^- 为表面吸附离子，它是粒子表面电荷的主要来源。这些离子的电荷总量叫做表面电量。能与晶体的组成离子形成不溶物的离子将优先被吸附，这称为 Fajans 规则。

③$(n-x)K^+$ 为紧密层，紧密层与固体离子结合牢固，随固体一起运动。

④胶核、吸附离子与紧密层一起构成胶粒，胶粒是溶胶中独立的移动单位。胶粒带电的符号取决于被吸附离子的符号，而带电的程度取决于表面吸附离子与紧密层中反离子的电荷之差。

⑤xK^+ 为扩散层，胶粒与它外面的扩散层一起构成胶团，胶团是电中性的，但它不是独立的移动单位。

又如 SiO_2 胶体的结构。胶体粒子表面上的分子与水接触时会发生电离，结果胶体离子带电。硅溶胶的粒子（SiO_2）表面分子发生水化作用：

$$SiO_2 + H_2O = H_2SiO_3$$

若溶液显酸性，则 $$H_2SiO_3 = HSiO_2^+ + OH^-$$

生成的 OH^- 进入溶液，结果胶体粒子带正电，胶团的结构为

$$[(SiO_2)_m \cdot nHSiO_2^+ \cdot (n-x)OH^-]^{x+}xOH^-$$

若溶液显碱性，则

$$H_2SiO_3 \Longrightarrow HSiO_3^- + H^+$$

H^+ 进入溶液，结果胶体离子带负电，胶团的结构为

$$[(SiO_2)_m nHSiO_3^- \cdot (n-x)H^+]^{x-} \cdot xH^+$$

(3)胶体的光学性质

丁达尔效应：一束光线通过胶体溶液，在与光束前进方向垂直的方向上观察，可以看到溶胶中一个混浊发亮的光柱，这种乳光现象叫做丁达尔效应，散射光强度的定量关系由瑞利公式给出：

$$I = kI_0 = \frac{24\pi^3 \overline{N} V^2}{\lambda^4}\left(\frac{n_2^2 - n_1^2}{n_2^2 + 2n_1^2}\right)^2 I_0 \tag{2.6.18}$$

式中，I_0 和 I 分别为入射光和散射光的强度；λ 是入射光波长；n_1 和 n_2 分别为分散介质和分散相的折光率；$\overline{N}$ 为胶体粒子浓度（单位体积的溶胶中胶体粒子的个数）；V 是单个粒子的体积。由上式可以看出，散射光强度与入射光波长的四次方成反比。因此波长越短的光散射越强。在可见光中，蓝光和紫光的波长最短，有较长的散射，而红光波长最长，大部分透过溶液，因此，在入射光对面，可以看到红色的光，而在侧面会观察到近于蓝紫色的光。对于纯液体，可以认为 $n_1 = n_2$，即无散射现象；对于真溶液，n_1 和 n_2 相差不大，溶质离子体积 V 很小，所以散射光也相当弱。

乳光计：通过测定散射光的强弱（从侧面照射），可以比较两种胶体粒子的相对大小和浓度的相对比值，若两个浓度相同的溶胶，则有

$$\frac{I_1}{I_2} = \frac{r_1^3}{r_2^3} \tag{2.6.19}$$

式中，I_1、I_2 为散射光强度；r_1、r_2 为球形粒子的半径。若溶胶粒子的大小相同，而浓度不同，则有

$$\frac{I_1}{I_2} = \frac{c_1}{c_2} \tag{2.6.20}$$

式中，I_1、I_2 为散射光强度；c_1、c_2 为溶胶浓度。

浊度计：分散体系的光散射能力也常用浊度表示，定义浊度为

$$\frac{I_t}{I_0} = e^{-\tau l} \tag{2.6.21}$$

式中，I_t、I_0 分别表示透射光和入射光的强度；l 是样品池的长度；τ 就是浊度，它表示在光源、波长、粒子大小相同的情况下，通过不同浓度的分散体系，其透射光的强度将不同。当 $I_t/I_0 = 1/e$，$\tau = 1/l$，这就是浊度的物理意义。

(4)胶体的动力性质

胶体粒子的扩散速度服从 Fick 扩散定律：

$$\frac{dN}{dt} = DA\frac{d\overline{N}}{dx} \tag{2.6.22}$$

式中，$\mathrm{d}N/\mathrm{d}t$ 为单位时间内通过截面积 A 的扩散量；$\mathrm{d}\overline{N}/\mathrm{d}x$ 为浓度梯度；D 为扩散系数，意义是单位时间单位浓度梯度时通过单位截面的扩散量，其值与粒子的半径 r、介质黏度 η 及温度 T 有关。对球形粒子，Einstein 给出了如下关系：

$$D=\frac{kT}{6\pi\eta r} \tag{2.6.23}$$

k 为 Boltzmann 常数。有了扩散系数，可计算粒子的半径：

$$r=\frac{kT}{6\pi\eta D} \tag{2.6.24}$$

沉降平衡：因粒子在重力场中的分布符合玻兹曼分布，因此可用统计力学方法处理。若胶体粒了的半径为 r，粒子和分散介质的密度分别为 ρ 和 ρ_0，则在重力场作用下粒子所受到净的下沉力为

$$f=\frac{4}{3}\pi r^3(\rho-\rho_0)g \tag{2.6.25}$$

沉降平衡即在此力场下粒子的平衡分布。若将溶胶中不同高度处粒子的沉降势能视为各种不同的能级，则 h_1、h_2 处的能级分别为

$$\varepsilon_1=fh_1=\frac{4}{3}\pi r^3(\rho-\rho_0)gh_1 \tag{2.6.26}$$

$$\varepsilon_2=fh_2=\frac{4}{3}\pi r^3(\rho-\rho_0)gh_2 \tag{2.6.27}$$

设 h_1、h_2 处的粒子浓度分别为 $\overline{N}_1$、$\overline{N}_2$，根据玻兹曼分布定律，有

$$\frac{\overline{N}_1}{\overline{N}_2}=\frac{\exp(-\varepsilon_1/kT)}{\exp(-\varepsilon_2/kT)} \tag{2.6.28}$$

将式(2.6.26)、(2.6.27)代入式(2.6.28)即可得粒子的高度分布公式

$$\frac{\overline{N}_2}{\overline{N}_1}=\exp\left[-\frac{3}{4}\pi \mathrm{r}^3(\rho-\rho_0)gL(h_2-h_1)/RT\right]$$

在重力场中，粒子所受的沉降力由式(2.6.25)给出，当胶体粒子在分散介质中沉降时必受阻力，实验表明，这种阻力与沉降速度成正比

$$f_{阻}=fv$$

式中，v 为沉降速度；比例系数 f 称为阻力系数。由于沉降运动的推动力是一个不变的力，沉降速度达到某个值时，两力达平衡：

$$f_{阻}=f_{沉}$$

即

$$fv=\frac{4}{3}\pi r^3(\rho-\rho_0)g \tag{2.6.29}$$

由 Stodes 定律知，对于半径为 r 的球形粒子，其阻力系数为

$$f=6\pi\eta r \tag{2.6.30}$$

式中，η 为分散介质的黏度。可见，粒子越大，介质黏度越大，则阻力越大，代入式(2.6.26)，整理得

$$v=\frac{2r^2}{9\eta}(\rho-\rho_0)g \tag{2.6.31}$$

此即重力场中的沉降公式。此式表明：

①沉降速度对粒子大小有明显的依赖关系。

②可以通过调节密度差或介质黏度，人为控制沉降速度。

③由于粒子沉降速度可由实验测定，对于一个确定的系统可通过测定 v 来求粒子半径，进而还可求出粒子质量，即

$$r=\left[\frac{9v\eta}{2(\rho-\rho_0)g}\right]^{1/2} \tag{2.6.32}$$

$$m=\frac{4}{3}\pi r^3\rho \tag{2.6.33}$$

沉降分析是工业上常用的一种分析方法，将沉降天平的天平盘悬挂于分散系统的某一高度处，如图 2.6.2 所示。记录盘上沉积物的重量 G 随时间 t 的变化，将测定结果绘成 $G\sim t$ 曲线（称为沉降曲线）。若分散相粒子均一，则所有粒子都以相同的速度沉降，盘中的沉降量 G 将随时间均匀增加，如图 2.6.3(a) 所示，其中折点处的时间 $t_{沉}$ 是沉降完全所需的时间。

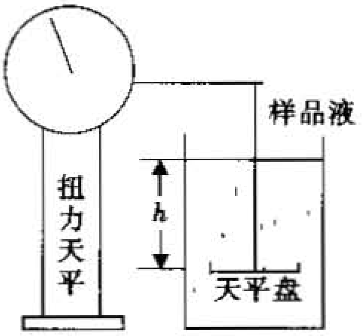
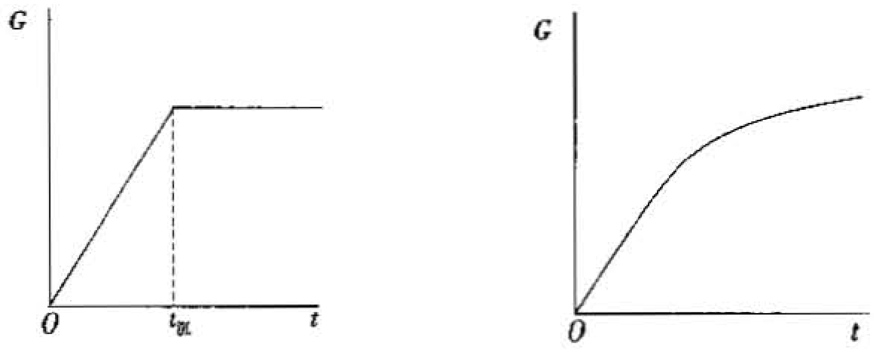


图 2.6.2　沉降天平示意图

若盘的深度已知，设为 h，则粒子的沉降速度 $v=h/t_{沉}$。若粒子的大小不等，则沉降曲线如图 2.6.3(b) 所示，表现为曲线，此时可按粒子大小将粒子分为几个等级。若将沉降曲线进行分段处理，即可求得各个等级粒子的百分含量，由此也就知道系统中粒子的大小分布情况。这是工业上常用的粒度分析方法。



(a)粒子均一　　(b)粒子不均一

图 2.6.3　沉降曲线

溶胶的渗透压（Π）可借助于稀溶液的渗透压公式来计算：

$$\Pi=\frac{n}{V}RT \tag{2.6.34}$$

式中，n 为体积等于 V 的溶液中所含溶质的物质的量。

（5）胶体的电性质

胶体的带电原因有两个：即吸附和电离。

电动现象及其理论分析：

电泳：由于胶体粒子带电，因而在电场作用下将定向移动，这种现象称为电泳。

电渗：若将胶粒固定不动，则介质将定向移动，这种现象称为电渗。

电泳和电渗与电解质溶液中离子的电迁移并不完全相同。离子的电迁移是同一相中的不同离子分别向两极方向运动，而电泳和电渗却是固体和液体不同两相的相对运动。

流动电势：电泳和电渗都是在电场作用下相互接触的固、液两相之间的相对运动的现象，如果在外力作用下使溶胶中固、液两相发生相对运动，则可能形成电场。若用压力将液体挤过粉末压成的多孔塞，则在塞的两侧产生电位差，即所谓流动电势，是电渗的反过程。

沉降电势：胶体粉末在液相中下沉时在液体中产生电位降，称为沉降电势，是电泳的反过程。

电泳、电渗、流动电势和沉降电势统称为电动现象。它们或是因电而动（电泳和电渗），或是因动而电（流动电势和沉降电势），都是胶粒带电的必然结果。

(6) ζ 电位及其意义

ζ 电位的概念：胶核表面由于吸附或电离而带电，于是胶核表面上的电位与溶液内部不同，二者之差称为表面电位，用符号 χ 表示。χ 只与被吸附的或从表面电离下去的那种离子在溶液中的活度有关。因紧密层随固体粒子一起运动，所以胶粒的实际表面不在胶核表面而在紧密层的外沿，此处是胶粒与介质相对运动的界面，称滑移界面。滑移界面与溶液内部的电位差叫 ζ 电位。ζ 电位是表面电位 χ 的一部分。ζ 电位决定着胶粒带电的大小，决定着胶粒在电场中的运动。外加电解质的种类和浓度会明显影响 ζ 电位，不仅影响其大小，还会改变它的符号。ζ 电位具有以下几方面的意义：

① ζ 电位值的大小是胶粒带电程度的标志。ζ 值越大，表明滑移界面处的电位与溶液内部的电位差越大，即胶粒带电量越大；反之，ζ 值越小，即胶粒带电量越小。$\zeta=0$，胶粒不带电，即等电状态。在等电状态，紧密层中的反离子电荷等于表面吸附离子的电荷。

② ζ 电位的符号标志胶粒带电的性质（即电荷的正负）。

③ ζ 电位值的大小还可以反映扩散层的厚度。ζ 值增大，则扩散层变厚；反之，则扩散层变薄。

Smoluchowski - Huckel 公式

$$v=\frac{\varepsilon E\zeta}{K\eta} \tag{2.6.35}$$

式中，v 是电泳速度；E 是电场强度；ε 是介质的介电常数；η 为黏度；K 是与胶粒形状有关的常数。上式提供了一种通过测定电泳速度测定 ζ 电位的方法。

(7) 胶体的老化与聚沉

老化的概念：新制备的溶胶，固体颗粒极细。但静置一段时间后，胶粒便会自动长大。若在高温下静置，这种现象尤为明显。老化是小粒子溶解，越来越小，直至消失，而大粒子越来越大的过程。这种靠小粒子溶解而使大粒子逐渐长大的过程叫做老化。

为了降低表面能，当两个或多个胶体粒子相互接触时合并成一个较大的颗粒，如此下

去将使溶胶失去原来的表观均一性而沉淀，这一过程称为溶胶的聚沉。聚沉是胶体粒子的简单堆积过程。

(8)电解质对聚沉影响的两重性

当电解质浓度较小时，电解质对溶胶起稳定作用；当电解质浓度较大时，电解质会引起溶胶的聚沉。使溶胶发生明显聚沉所需要的电解质的最低浓度称为电解质的聚沉值，它是电解质对溶胶聚沉能力的衡量。电解质对溶胶聚沉的影响具有如下经验规律：

①起聚沉作用的主要是与胶粒带相反电荷的离子，称反离子。反离子的价数越高其聚沉能力越大，聚沉值越小。聚沉值与反离子价数的六次方成反比。

②同价反离子，水化离子半径越小，聚沉值越小，即聚沉能力越大。

一价正离子的聚沉能力顺序：

$$H^+ > Cs^+ > Rb^+ > NH_4^+ > K^+ > Na^+ > Li^+$$

一价负离子的聚沉能力顺序：

$$F^- > IO_3^- > H_2PO_4^- > BrO_3^- > Cl^- > ClO_3^- > Br^- > I^-$$

上述这种顺序称为感胶离子序。

(9)O/W 和 W/O 型乳状液

乳状液的概念：有两种液体构成的分散体系叫乳状液。通常其中一种液体是水或水溶液；另一种则是与水互不相溶的有机液体，一般统称为“油”。O/W 表示油分散在水中即水包油乳状液；也可以形成水分散在油中 W/O，即油包水乳状液，这通常决定于乳化剂的性质，而与两相的相对数量无关。乳化剂实际上是表面活性剂，表面活性剂的 HLB 值为 2,4,6 者往往作为 W/O 型乳化剂；表面活性剂的 HLB 值为 12,14,16,18 者往往作为 O/W 型乳化剂；利用稀释、染色和电导的方法加以区别。乳状液的稳定决定于乳化剂的表面张力和吸附膜的强度。乳状液的破坏可采用破乳剂，破乳剂的分子要具有分支结构，不能在界面上紧密排列成坚固的吸附膜。

(10)聚合物的平均相对分子质量及其测定方法

聚合物的相对分子量是一个平均值，由于平均的方法不同，得到的平均相对分子质量不同，含义不同，测定方法也不同。各种平均相对分子质量的定义和测定方法见表2.6.1。

表 2.6.1　各种平均相对分子质量的定义和测定方法

平均相对分子质量的种类	数学表达式	测定方法
数均相对分子质量 $\overline{M}_n$	$\overline{M}_n = \dfrac{\sum N_i M_i}{\sum N_i}$	凝固点降低法，沸点升高法，渗透压法，端基分析法
质均相对分子质量 $\overline{M}_w$	$\overline{M}_w = \dfrac{\sum W_i M_i}{\sum W_i} = \dfrac{\sum N_i M_i^2}{\sum N_i M_i}$	光散射法
Z 均相对分子质量 $\overline{M}_Z$	$\overline{M}_Z = \dfrac{\sum Z_i M_i}{\sum Z_i} = \dfrac{\sum N_i M_i^3}{\sum N_i M_i^2}$	超离心法
粘均相对分子质量 $\overline{M}_\eta$	$\overline{M}_\eta = \left[\dfrac{\sum N_i M_i^{(\alpha+1)}}{\sum N_i M_i} \right]^{1/\alpha}$	黏度法

(11)唐南平衡

唐南平衡的概念:如果半透膜只允许一种或几种离子透过而不允许溶剂透过,则称为非渗透膜平衡。如果对溶剂及一种或几种离子是可透过的,则称为渗透膜平衡,也称唐南平衡。根据唐南平衡可以较准确地利用渗透压法测定电离大分子的相对平均分子质量。

在测定电离聚电解质渗透压时,在膜的另一边加较多的小分子电解质,可以用不电离物质的渗透压公式计算大分子物质的相对分子质量而不致引人较大的误差。

$$\Pi_2 \approx c_2RT$$

式中,c_2为大分子的物质的量浓度。

(12)天然大分子

天然大分子的概念:天然大分子和合成大分子一样是通过单体间共价结合而形成相对分子质量较大的聚合物。构成天然大分子的单体数目可以是一两种,也可以是很多种。其中最重要的天然大分子有蛋白质、核酸、多糖和天然橡胶。

蛋白质:每一种蛋白质都可以看做氨基酸的多聚物,由各种 α 氨基酸单体按一定的顺序排列聚合而成。所有蛋白质水解就得到各种 α 氨基酸的混合物,不同的氨基酸只是由于侧链的 - R 基不同。蛋白质是一类具有很强专一性的复杂大分子,每种蛋白质在实现细胞内外协调一致的活性中扮演着各自特定的角色。

核酸:核酸是存在于细胞核中的一种酸性物质,天然的核酸常常与蛋白质相结合称核蛋白。它通过自我复制而储存核遗传生物信息,是生物遗传的物质基础,在蛋白质进行生物合成时起着重要作用。核酸是由几十到几万甚至几百万个核苷酸单体聚合而成的大分子,分子相对质量可达到数亿。核苷酸单体又是由一个碱基、一个糖(核糖或脱氧核糖)和磷酸组成。核酸可分为脱氧核糖核酸(DNA)和核糖核酸(RNA)。核糖核酸 RNA 又根据它的功能不同分为"信使"核糖核酸(*m*RNA)、"转移"核糖核酸(*t*RNA)和"核糖体"核糖核酸(*r*RNA)。组成 DNA 中核苷酸单体的碱基主要有四种:鸟嘌呤(G)、腺嘌呤(A)、胞嘧啶(C)和胸腺嘧啶(T)。DNA 分子的双螺旋结构的两条母线在细胞分裂时可以分开,而每一个新细胞内的一条母线可以照自己的模样复制一条子链又形成双螺旋结构,所以它是生物遗传的物质基础。

多糖:单糖缩合去掉一个水分子形成二糖,如蔗糖、麦芽糖和乳糖。高分子多糖是指由多个单糖分子缩合而成的糖类,相对分子质量都很大,在水中不能形成真溶液而形成胶体溶液。有的多糖(如纤维素)根本不溶于水。多糖无甜味,也无还原性。多糖可分为同聚多糖和杂聚多糖两大类,前者是由同一种单糖组成,后者为一种以上的单糖或其衍生物组成。淀粉由 D - 葡萄糖所组成,由于葡萄糖连接的方式不同而分为直链淀粉和支链淀粉。直链淀粉在冷水中不溶解,在热水中微溶,支链吸收水分后成糊。淀粉在酸催化下分解成葡萄糖,在淀粉酶催化下水解成麦芽糖。淀粉与碘作用而显蓝色。糖原也是由 D - 葡萄糖构成,结构与支链淀粉类似,广泛存在于生物体内,肝脏及肌肉中尤多。肝脏糖原可分解为葡萄糖进入血液供组织使用,肌肉糖原为肌肉收缩提供所必需的能量。纤维素也是由葡萄糖组成,但葡萄糖之间连接方式与淀粉和糖原都不同。纤维素与浓硝酸作用生成硝化纤维是一种炸药。纤维素与醋酸作用生成的醋酸纤维素是胶卷及多种塑料的原料。纤维素与碘无颜色反应。

天然橡胶：天然橡胶是由异戊二烯分子组成的线性顺式聚合物。

(13)牛顿流体、非牛顿流体和流变学

凡符合牛顿黏度公式的流体叫牛顿流体。牛顿黏度公式为

$$F = \eta A \frac{dv}{dy}$$

式中，F 为切力；A 为板的面积；dv/dy 为流速梯度；η 为液体的黏度。若令 τ 表示单位面积上的切力，即 $\tau = F/A$，速度梯度亦称为切速率，用符号 D 表示，则上式可写为

$$\tau = \eta \cdot D$$

纯液体、小分子的稀溶液或分散体系中分散相含量很少的体系都属于牛顿流体。牛顿流体的黏度不随切力而变，定温下有定值。D 与 τ 成正比，所以其流变曲线是直线，且通过原点，即在任意小的外力下流体就能流动。

非牛顿流体不遵从牛顿黏度公式，其流变曲线依照 $\tau = f(D)$ 函数的不同形式有塑性型、假塑性型和胀性型几种。触变性流体和粘弹性流体都属于非牛顿流体，它们与塑性型、假塑性型和胀性型非牛顿流体的区别在于，触变性流体和黏弹性流体的切变与时间有关。

流变学是研究物质流动和形变的科学，主要研究对象为非牛顿流体。

练习题

一、选择题

1. 关于表面张力的描述，不正确的是

(A) 表面张力是表面上总是存在的作用在单位长度上的表面紧缩力。一般是温度升高，表面张力降低。表面张力是产生一切表面现象的根源

(B) 设想在表面上任意画一条线，表面张力总是作用在该线两侧，垂直于该线，方向向外

(C) 在液体表面的边界上，表面张力垂直于边界线而指向表面内部

(D) 表面张力只有液体表面才有

2. 关于表面功和表面自由能的描述，不正确的是

(A) 表面功是在一定条件下，可逆地增加系统的表面积时所做的非体积功，是容量性质

(B) 表面自由能是等温、等压和组成不变时，1 m^2 表面上的分子比同样数量的内部分子所多出的能量，并非系统表面上的能量，而是表面上的分子比同量的内部分子所额外超出的能量

(C) 表面自由能是等温、等压和组成不变时，每增加单位面积时体积吉布斯自由能的增值

(D) 表面自由能是相应的特征变量和组成不变的情况下，每增加单位面积时其热力学函数的增值

3. 关于表面张力和表面自由能意义的描述，不正确的是

(A) 表面张力和表面自由能是两个完全不同的概念，不能用同一符号表示

(B) 表面张力和表面自由能数值相同

(C) 表面张力和表面自由能量纲相同

(D) 表面张力和表面自由能意义不同

4. 关于弯曲液面下的附加压力 p_s 的描述，不正确的是

(A) p_s 实质上是表面张力的合力

(B) p_s 实质上是外压与表面张力的合力

(C) p_s 作用的方向总是指向曲面的球心

(D)由于附加压力，当液体或固体高度分散成极微小的颗粒之后，颗粒内部压力将明显增加

5. 关于毛细现象的描述，不正确的是

(A)由于表面张力的作用，才有毛细现象

(B)在毛细管中形成凹面的液体（润湿）将使液体在管内上升

(C)由于润湿作用，才有毛细现象

(D)在毛细管中形成凸面的液体（不润湿）将使液体在管内下降

6. 根据 Kelvin 方程，不正确的是

(A) 对于液滴（凸面，$R'>0$），其半径愈小，蒸气压愈大

(B) 对于蒸气泡（凹面，$R'<0$），其半径愈小，液体在泡内的蒸气压也愈大

(C) 对于蒸气泡（凹面，$R'<0$），其半径愈小，液体在泡内的蒸气压也愈小

(D) Kelvin 方程可以解释为什么新相难成

7. 根据 Kelvin 方程，不正确的是

(A)颗粒半径越小，溶解度越大。界面张力越大，颗粒大小对溶解度的影响越大

(B)颗粒半径越小，熔点越低。界面张力越大，颗粒大小对熔点的影响越大

(C)固体的摩尔质量、密度、摩尔熔化热都影响其熔点

(D)固体的熔点与其摩尔质量、密度、摩尔熔化热无关，只与界面张力有关

8. 关于亚稳态相平衡的描述，不正确的是（答案：B）

(A)过饱和蒸气、过热液体和过冷液体这类物质状态，统称为亚稳态

(B)亚稳相平衡与界面张力无关

(C)亚稳态是热力学上的不稳定状态，但在一定条件下能够存在

(D)亚稳相的产生是相变过程的"滞后"现象，即达到正常相变温度时新相并不出现

9. 关于溶液吉布斯吸附的概念，不正确的是

(A) 对于表面活性物质，表面层浓度大于本体浓度

(B) 对于非表面活性物质，表面层浓度小于本体浓度

(C) 表面超额是指单位面积的表面层中所含溶质的物质的量

(D) 表面超额是指单位面积的表面层中所含溶质的物质的量与具有相同质量溶剂的本体溶液中所含溶质的物质的量之差，吉布斯吸附公式对任何两相都可以适用

10. 关于接触角和润湿作用的描述，不正确的是

(A) γ_{s-g} 和 γ_{l-g} 之间的夹角叫接触角

(B) γ_{s-g}和γ_{l-s}之间的夹角叫接触角

(C) γ_{l-g}和γ_{l-s}之间的夹角叫接触角

(D) 接触角 $\theta > 90°$,不润湿;$\theta < 90°$,润湿;$\theta = 0°$,完全润湿

11. 在恒温恒压可逆条件下,粘附功、内聚功、浸湿功和铺展系数不正确的是

(A)气-液与气-固界面转变为液-固界面吉布斯自由能的变化值 W_a叫粘附功

(B)两个同样的液体转变为一个液柱吉布斯自由能的变化值 W_c叫内聚功

(C)将具有单位表面积的固体浸入液体中气-固界面转变为液-固界面吉布斯自由能的变化值 W_c叫浸湿功

(D)铺展一单位面积吉布斯自由能的变化值 S 称为铺展系数,当 $S=0$ 时液体可以在固体表面上自动铺展

12. 关于增溶现象的描述,不正确的是

(A)增溶现象发生在有大量胶束形成离子型表面活性剂溶液中

(B)增溶作用实际上是碳氢化合物溶解于胶束内憎水基团的地方

(C)增溶作用可以使被溶物的化学势大大降低,是自发过程

(D)增溶后质点数目增多,依数性发生变化

13. 关于丁达尔效应,不正确的是

(A)白光入射时,在入射光对面,可以看到红色的光

(B)白光入射时,在入射光侧面会观察到近于蓝紫色的光

(C)对于纯液体,无散射现象

(D)胶体粒子体积越小,所以散射光越强

14. 关于乳光计和浊度计,不正确的是

(A)乳光计从入射光侧面照射,比较的是散射光

(B)浊度计从入射光对面照射,比较的是透射光

(C)浊度计从入射光侧面照射,测量的是散射光

(D)透射光遵从朗伯-比尔定律

15. 关于胶体粒子在分散介质中沉降平衡,不正确的是

(A)粒子在重力场中的分布不符合玻兹曼分布

(B)沉降速度对粒子的大小有明显的依赖关系

(C)胶体粒子在分散介质中沉降时阻力与沉降速度成正比

(D)可以通过调节密度差或介质黏度,人为控制沉降速度

16. 关于胶体的电动现象,不正确的是

(A)胶体粒子在电场作用下的定向移动称为电泳

(B)胶粒固定不动介质定向移动称为电渗

(C)电泳和电渗与电解质溶液中离子的电迁移相同

(D)胶体粉末在液相中下沉时产生电位降称为沉降电势,是电泳的反过程;用压力将液体挤过粉末压成的多孔塞,塞的两侧产生电位差称为流动电势,是电渗的反过程

17. 关于 ζ 电位的概念,不正确的是

(A)滑移界面与溶液内部(胶核表面)的电位差叫 ζ 电位,ζ 值越大,胶粒带电量越大

(B)胶核表面与溶液内部的电位差称为表面电位χ

(C)χ 电位是表面 ζ 电位的一部分

(D)外加电解质的种类和浓度会明显影响 ζ 电位大小和符号，等电状态 $\zeta=0$

18. 关于胶体的老化与聚沉，不正确的是

(A) 老化是小粒子溶解，越来越小直至消失，而大粒子越来越大的过程

(B) 高温下不利于胶体的老化

(C) 聚沉是胶体粒子为了降低表面能，相互堆积的过程

(D) 聚沉使溶胶失去原来的表观均一性而沉淀

19. 关于唐南平衡的概念，不正确的是

(A) 如果半透膜只允许一种或几种离子透过而不允许溶剂透过，则称为非渗透膜平衡

(B) 如果对溶剂及一种或几种离子是可透过的，则称为渗透膜平衡

(C) 唐南平衡是非渗透膜平衡

(D) 测定电离聚电解质渗透压时，在膜的另一边加较多的小分子电解质，可以用不电离物质的渗透压公式计算大分子物质的相对分子质量而不致引入较大的误差

20. 关于天然大分子，不正确的是

(A)蛋白质水解得到各种 α 氨基酸的混合物

(B)核酸是存在于细胞核中的一种酸性物质，是生物遗传的物质基础

(C)DNA 分子的双螺旋结构在细胞分裂时可以复制

(D)多糖都有甜味与还原性

21. 关于牛顿流体、非牛顿流体，不正确的是

(A) 纯液体、小分子的稀溶液或分散体系中分散相含量很少的体系都属于牛顿流体

(B) 触变性流体和黏弹性流体都属于牛顿流体

(C) 塑性型、假塑性型和胀性型流体都属于非牛顿流体

(D)牛顿流体符合牛顿黏度公式，非牛顿流体不遵从牛顿黏度公式

二、计算题

1. 298 K、$p^\ominus$下，一毛细管直径为 2.00×10^{-6} m，水渗入与毛细管壁交角为30°，求水可输送的高度。已知水的表面张力 $\gamma=72.75\times10^{-3}\ \mathrm{N\cdot m^{-1}}$。

2. 20 ℃时水的表面张力为 0.072 $\mathrm{N\cdot m^{-1}}$，水银的表面张力为 0.483 $\mathrm{N\cdot m^{-1}}$，水银-水的界面张力为 0.415 $\mathrm{N\cdot m^{-1}}$，问：

(1)水能否在水银表面润湿？

(2)水银能否在水表面润湿？

3. 18 ℃时酪酸水溶液的表面张力 γ 与溶液浓度 c 的关系为：

$$\gamma=\gamma_0-29.8\times10^{-3}\lg(1+19.64c)$$

式中，γ_0是纯水的表面张力，γ 的单位是 $\mathrm{N\cdot m^{-1}}$，c 的单位是 $\mathrm{mol\cdot dm^{-3}}$。试用吉布斯吸附等温式求 18 ℃时 $c=0.01\ \mathrm{mol\cdot dm^{-3}}$溶液的单位表面吸附量。

4. 298 K、$p^\ominus$下水的表面张力为 0.072 $\mathrm{N\cdot m^{-1}}$，$\left(\frac{\partial\gamma}{\partial T}\right)_{p,A}=-1.57\times10^{-4}\ \mathrm{N\cdot m^{-1}\cdot K^{-1}}$。

298 K、$p^\ominus$下可逆增加2 cm^2 表面积,试求此过程的 $Q,W,\Delta H,\Delta G$ 和 ΔS。

5. 乙醇的表面张力符合公式:

$$\gamma/N \cdot m^{-1} = 0.072 - 5\times 10^{-4} c/mol \cdot m^{-3} + 2\times 10^{-8}(c/mol \cdot m^{-3})^2$$

其中 c 是乙醇的浓度。当温度为298 K时,计算500 $mol \cdot m^{-3}$乙醇溶液的表面超量。

6. 电泳实验测得 Sb_2S_3 溶胶在电压为210 V,两极间距离为38.5 cm时,通电2 172 s,引起溶胶界面向正向移动3.2 cm,已知溶胶的介电常数为81.1,黏度为0.00 103 Pa·s,计算此溶胶的 ζ 电位(胶粒常数为113)。

7. 某 $Al(OH)_3$溶胶,在加入 KCl 使其最终浓度为0.08 $mol \cdot dm^{-3}$时恰能聚沉,加入 $K_2C_2O_4$浓度为0.4 $\times 10^{-3} mol \cdot dm^{-3}$时恰能聚沉。问:

(1) $Al(OH)_3$溶胶的带电情况如何?

(2) 为使该溶胶聚沉,大约需要 $CaCl_2$的浓度为多少?

III 统计热力学

将统计力学的基本原理应用于研究宏观平衡体系,就构成了统计热力学。统计热力学与热力学的研究对象都是由大量粒子构成的宏观平衡体系,但二者研究方法不同。热力学是以三个经验定律为基础,通过演绎的方法研究平衡体系各宏观性质之间的关系,其最有价值的成就是解决了化学反应的方向和限度问题,但它不涉及物质的微观本质,属于宏观层次。统计热力学则是从粒子的微观性质出发,以粒子运动普遍遵循的力学定律为基础,用统计的方法直接推求大量粒子运动的统计平均结果,以得出平衡体系各种宏观性质的具体值,属于由微观到宏观的层次。

由于统计方法的不同,统计热力学分为经典统计和量子统计,前者以经典力学为基础,认为粒子运动的能量是连续的;后者以量子力学为基础,认为粒子运动的能量是量子化的。经典统计又分为玻兹曼统计和吉布斯统计。前者适用于独粒子体系,不考虑粒子之间的相互作用;后者适用于相依粒子体系,考虑了粒子间的相互作用。量子统计又分为玻色－爱因斯坦统计和费米－狄拉克统计。前者适用于光子和总数为偶数个基本粒子所构成的原子和分子,粒子在任一能级的任一量子态上的分布不受泡利原理的制约,每个量子态所容纳的粒子数没有限制;后者适用于基本粒子为电子、质子、中子和由奇数个基本粒子组成的原子和分子,遵从泡利不相容原理,即每一个量子态最多只能容纳一个粒子。本章内容是一种修正后的玻兹曼统计,以粒子作为基本的统计单位,用能级概念描述粒子的运动,适用于大多数粒子间相互作用可以忽略的体系。

学好统计热力学,基础在于了解微观粒子的运动特征和统计热力学的基本概念和思想方法,如各种运动形式的能级公式、基态和激发态的自由度、简并度,以及怎样由玻兹曼熵公式入手,由宏观进入了微观。关键在于抓住配分函数这个核心内容,深刻理解配分函数的析因子性质和热力学函数的加和性质,以及各种运动形式对热力学函数的贡献,要总结其规律性;要十分熟悉各种运动形式以不同方式(如以振动特征温度和转动特征温度)表达的配分函数表示式。技巧在于通过典型习题,把复杂的计算简单化。

1. **基本概念**

独立子体系和相依粒子体系

粒子间相互作用可以忽略的为独立子体系,如理想气体;粒子间相互作用不能忽略的为非独立子体系,又叫相依粒子体系,如实际气体、液体等。

定位体系和非定位体系

粒子可分辨的为定位体系,又叫定域子体系,如晶体;粒子不可分辨的为非定位体系,又叫离域子体系,如气体等。

能级分布与状态分布

能级分布是指平衡物系中 N 个粒子如何分布在各个能级上。表示一种能级分布，需要一套能级分布数 $n_0,n_1,n_2\cdots n_i$，表示各能级上的粒子数。对于 U、V、N 确定的体系，由于粒子不停地运动和相互交换着能量，能级分布形式可以有多种，但任一种均应服从粒子数及能量守恒关系，即

$$\sum N_i = N \tag{3.1}$$

$$\sum N_i\varepsilon_i = U \tag{3.2}$$

式(3.1)中，N_i是分布在第 i 能级上的粒子数；N 是总粒子数；ε_i是第 i 能级上的能量值，U 是体系的内能值。

状态分布是指粒子如何分布在各量子态上，描述一种状态分布需一套状态分布数 $n_0,n_1,n_2\cdots n_j$，表示各量子态上的粒子数。对于 U、V、N 确定的体系，状态分布可以有多种形式，但任何一种状态分布均同样必须遵守粒子数和能量守恒关系。

由于能级的简并，一种能级分布可能对应着多种状态分布。若将状态分布按能级归并，就得出能级分布。显然，若能级简并度为 1 时，每种能级分布只对应着一种状态分布。

自由度和简并度

自由度为描述一个粒子的运动状态所需要的独立变量的个数。粒子的平动可看做质心的运动，要确定质心的空间位置需要三个坐标，所以平动自由度为 3。双原子分子和线性多原子分子转动自由度为 2，非线性多原子分子转动自由度为 3。一个分子中有 n 个原子，则总自由度数为 $3n$。因此，双原子分子和线性多原子分子振动自由度为 $3n-5$，非线性多原子分子振动自由度为 $3n-6$。

在某一能级上，粒子可以有不同的量子态，某能级所拥有的量子态数称为该能级的简并度，也称为退化度或统计权重，用 g_i 表示。平动基态简并度为 1，第 1 和第 2 激发态简并度为 3；转动的简并度为 $2J+1$，J 为转动量子数；振动的各量子态都是非简并的，即简并度为 1；核运动的简并度为 $2S_n+1$，S_n为核自选量子数；电子运动的简并度为 $2j+1$，j 为电子运动的总动量矩量子数。

宏观状态和微观状态

当体系的宏观性质不随时间而变，就说体系处于一定的宏观状态，由体系的宏观性质描述。微观状态是指体系在某一瞬间的状态，用波函数 Ψ 来描述。相应于某一宏观状态的微观状态数(Ω)是一个很大的数目。玻兹曼熵公式

$$S = k\ln\Omega$$

是联系宏观性质和微观状态的桥梁。

热力学概率和数学概率

体系的微观状态数(Ω)又叫热力学概率。

数学概率是指某种分布的热力学概率和体系的总热力学概率的比值。

$$数学概率\ P = \frac{某种分布的热力学概率}{体系总的热力学概率}$$

且有 $0 \leqslant P \leqslant 1$。

各种分布的热力学概率之和即体系的总的热力学概率，即

$$\sum \Omega_i = \Omega$$

各种分布的数学概率之和等于 1，即

$$\sum p_i = 1$$

最概然分布和玻兹曼分布

微观状态数最大的分布称为最概然分布。可以证明，当 N(粒子数)很大时，最概然分布的微观状态数 t_m 几乎等于体系总的微观状态数(Ω)。

玻兹曼分布是微观状态数最大的一种分布。根据等概率原理，玻兹曼分布就是最概然分布。在 N 很大时，由于该分布的微观状态数几乎可以代表体系的全部微态数，因此玻兹曼分布即为宏观平衡分布。

统计热力学的两个基本假定

(1)等概率原理——体系中各种微观状态出现的概率相等。

(2)体系的某一宏观量是相应的微观量的统计平均值，即

$$\overline{A} = \sum P_i A_i \tag{3.3}$$

式中，$\overline{A}$ 表示某一宏观量的统计平均值；P_i 是第 i 个微态出现的数学概率；A_i 是相应的物理量在第 i 个微态的取值。

2. 微观粒子的运动形态

粒子的运动形式和自由度

微观粒子的运动形式包括：平动、转动、振动、电子的运动和原子核的运动等。

平动是指分子质心在空间的运动。质心在三维空间的平动需要 3 个互相垂直的坐标来描述，所以平动自由度数总是 3。

转动是指分子绕 3 个相互垂直而又通过质心的轴的转动。单原子分子的转动运动自由度为零，双原子分子以及线型多原子分子转动自由度为 2。非线型多原子分子转动自由度为 3。

振动是指原子在平衡位置附近的振动。一个由 n 个原子组成的分子运动自由度总数为 $3n$，振动自由度可从总自由度数 $3n$ 中减去平动及转动自由度数而获得。单原子分子振动自由度为 0，双原子或线型多原子分子振动自由度为 $(3n-5)$，非线型多原子分子振动自由度为 $(3n-6)$。

平动属于分子的外部运动，其余各运动形式属于分子内部的运动。粒子的各种运动形式可近似认为彼此独立，粒子的总能量 ε 等于各独立运动形式的能量之和

$$\varepsilon = \varepsilon_t + \varepsilon_r + \varepsilon_v + \varepsilon_e + \varepsilon_n \tag{3.4}$$

式中，ε_t、ε_r、ε_v、ε_e 和 ε_n 分别代表平动能、转动能、振动能、电子的能量和原子核的能量。

各运动形式的能级公式

基态能级：各种运动形式能量最低的那个能级叫基态能级。

①三维平动子　指只在空间作平动的粒子。质量为 m 的粒子在边长为 a、b、c 的矩形势箱中运动时，其能级公式为

$$\varepsilon_t = \frac{h^2}{8m}\left(\frac{x^2}{a^2} + \frac{y^2}{b^2} + \frac{z^2}{c^2}\right) \tag{3.5}$$

式中，$h=6.626\times10^{-34}$ J·S，为 Plank 常数。(x,y,z)是表示平动子各量子状态的一组量子数，分别代表3个互相垂直的方向的平动能分量，其值只能是1,2,3,…等正整数。

若粒子在 $a=b=c$ 的立方势箱中运动，其能级公式可简化为

$$\varepsilon_t=\frac{h^2}{8mV^{2/3}}(x^2+y^2+z^2) \tag{3.6}$$

式中，$V=a^3$，为立方势箱的体积。由式(3.6)可知，三维平动子各能级的能量值与粒子的质量和体积有关。

平动子基态量子数为(1,1,1)，在体积为 V 的立方势箱中能量值为$\frac{h^2}{8mV^{2/3}}\times3$。简并度 $g_{t,0}=1$。第一激发态的一组量子数可以是(x,y,z)中任意两个为1，另一个为2，对应的$(x^2+y^2+z^2)=6$，简并度 $g_{1,0}=3$，能量值为$\frac{h^2}{8mV^{2/3}}\times6$。同理，第二激发态对应的量子数可为(1,2,2)、(2,1,2)或(2,2,1)，$(x^2+y^2+z^2)=9$，简并度 $g_{2,0}=3$，对应的能量值为$\frac{h^2}{8mV^{2/3}}\times9$。依此类推。

② 刚性转子　双原子分子转动模型可近似看做原子间距 r_0 保持不变的刚性转子。能级公式为

$$\varepsilon_r=J(J+1)\frac{h^2}{8\pi^2I} \tag{3.7}$$

式中，J 是转动量子数，取值为0,1,2…等正整数，转动基态量子数 $J=0$，基态能量 $\varepsilon_{r,0}=0$。转动能级简并度 $g_r=2J+1$。这是因为当转动量子数为 J 时，角动量有$(2J+1)$种取向，$g_{r,0}=1$，$g_{r,1}=3$。余类推。I 是转动惯量，数值可由光谱数据获得：

$$I=\mu r_0^2 \tag{3.8}$$

式中，μ 是分子的折合质量；r_0 是平衡核间距。

$$\mu=\frac{m_1m_2}{m_1+m_2} \tag{3.9}$$

式中，m_1，m_2 分别是两个原子的质量。

③ 一维谐振子　作一维简谐振动的粒子即一维谐振子。双原子分子原子沿化学键方向振动可近似为一维谐振子；原子晶体中各原子在点阵点附近的振动，可近似认为在空间互相垂直方向上3个独立的一维简谐振动。一维谐振子的能级公式为

$$\varepsilon_v=(v+\frac{1}{2})h\nu \tag{3.10}$$

式中，v 是振动量子数，取值为0,1,2…等正整数；ν 是振动频率，与结构有关，可由光谱数据获得。一维谐振子基态 $v=0$，$\varepsilon_{v,0}=\frac{1}{2}h\nu$ 称为振动零点能。任何振动能级的简并度 $g_{v,i}=1$。这是因为每个一维谐振子的振动都限定在一个轴的方向上，各能级只有一种量子态。

电子运动和核运动的能级间隔一般都很大，体系中各种粒子的这两种运动一般都处于基态。不同物质电子运动基态能级的简并度 $g_{e,0}$ 及核运动基态能级简并度 $g_{n,0}$ 可能有

所区别，但对指定物质而言均应为常数，即

$$g_{e,0} = 常数, \qquad g_{n,0} = 常数$$

3. 统计热力学的基本思路和主要内容

(1) 基本思路

从玻兹曼熵公式

$$S = k\ln\Omega \tag{3.11}$$

由宏观进入微观。进而从粒子的微观性质出发，以粒子运动普遍遵循的力学定律为基础，用统计的方法直接推求大量粒子运动的统计平均结果，以得出平衡体系各种宏观性质的具体值。玻兹曼熵公式是联系宏观性质和微观性质的桥梁。要由宏观进入微观或微观进入宏观，关键是微观状态数 Ω 的计算。

对 U、V、N 确定的体系，Ω 是一个常数，是体系所有的微观状态数，是体系的状态函数。要计算 Ω 的值，必须首先计算对应每一种能级分布的微观状态数 t_i，$\Omega = \sum_i t_i$，i 是对能级求和。

对于 N 个可区分的定域子体系，每一种分布的微观状态数，实际上是个排列组合问题，设一组能级分布数为 $N_1, N_2, N_3 \cdots N_i$，则该能级分布的微观状态数为

$$C_N^{N_1} \cdot C_{N-N_1}^{N_2} \cdot C_{N-N_1-N_2}^{N_3} \cdots C_N^N$$

展开整理得

$$t = \frac{N!}{\prod_i N_i!} \tag{3.12}$$

则

$$\Omega_{\substack{\sum N_i = N \\ \sum N_i\varepsilon_i = u}} = \sum t_i = \sum_{\substack{\sum N_i = N \\ \sum N_i\varepsilon_i = u}} \frac{N!}{\prod_i N_i!} \tag{3.13}$$

由于最概然分布的 t_m 可以近似地代表 Ω，特别是取对数后

$$\ln t_m \approx \ln\Omega \tag{3.14}$$

所以求 Ω 在数学上就归结为求 t_m 的条件极值问题。采用拉格朗日乘因子法可得

$$N_i^* = e^{\alpha + \beta\varepsilon_i} \tag{3.15}$$

N_i^* 是微观状态数最多的一种分布，这种分布叫做最概然分布。α、β 是待定系数。利用热力学公式可以导出

$$e^{\alpha} = \frac{N}{\sum_i e^{\beta\varepsilon_i}} \tag{3.16}$$

$$\beta = -\frac{1}{kT} \tag{3.17}$$

式中，k 为玻兹曼常数。于是有

$$N_i^* = N\frac{e^{-\varepsilon_i/kT}}{\sum e^{-\varepsilon_i/kT}} \tag{3.18}$$

这就是玻兹曼统计的最概然分布公式。

考虑到简并度，则

$$t=(g_1^{N_1}\cdot C_N^{N_1})(g_2^{N_2}\cdot C_{N-N_1}^{N_2})\cdots=N\prod\frac{g_i^{N_i}}{N_i!}$$

$$N_i^*=N\frac{g_i\mathrm{e}^{-\varepsilon_i/kT}}{\sum g_i\mathrm{e}^{-\varepsilon_i/kT}} \tag{3.19}$$

考虑到非定位体系，由于粒子不可区分，则

$$\Omega=\frac{1}{N!}\sum N!\prod\frac{g_i^{N_i}}{N_i!} \tag{3.20}$$

即在定位体系的微观状态数的式子前除以一个 $N!$。可以比喻为将 N 个不同的球全排列，共有 $N!$ 种花样，但是如果分子是等同不可区分，则 N 个相同的分子只有一种排列方式，前者是后者的 $N!$ 倍。这说明定位体系与非定位体系的微观状态数是不一样的，但可以证明最概然分布的表达式则是一样的，都是式(3.19)。

将最概然分布代入热力学表达式中得出，各种热力学表达式中都含有一个共同的因子 $\sum g_i\mathrm{e}^{-\varepsilon_i/kT}$，也就是说只要求得了 $\sum g_i\mathrm{e}^{-\varepsilon_i/kT}$，就可计算体系的各种热力学函数，因此定义

$$q=\sum g_i\mathrm{e}^{-\varepsilon_i/kT} \tag{3.21}$$

q 叫分子的配分函数。由于 q 这个量是属于一个分子的，与其他粒子无关，故名为粒子或分子的配分函数。

这样由 $S=k\ln\Omega$ 到计算分子的配分函数，根据分子的配分函数就可以计算体系的宏观性质，完成了由宏观到微观的过渡。余下的问题就是如何计算分子的配分函数了。

需要说明的是，对于 U、H、S、F、G 等热力学函数，只要其独立变量选择适当，就可以从一个已知的热力学函数求得其他的热力学函数。这个已知的函数就叫特性函数，所选择的独立变量称为该函数的特征变量。在 4 个热力学基本关系式中，各热力学函数（特性函数）的独立变量都是其特征变量。统计热力学研究的封闭体系是 U、V、N 固定的体系，所以在由配分函数求热力学函数时都是以 T、V 为特征变量，F 为特性函数，由 F 的值可以求得其他各热力学函数的值，即

$$F;S=\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{V,N};\qquad U=F+TS;\qquad C_V=\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{V,N}$$

$$P=-\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{T,N};\qquad G=F+pV;\qquad H=G+TS$$

根据上述关系，由 F 可以求得各热力学函数的值。这就是为什么在统计热力学中，虽然根据 $S=k\ln\Omega$ 首先得到的是 S，但后来首先给出的都是 F 的表达式的原因。

(2) 主要内容

在经过一系列的概念定义、基本假定、模型建立和公式推导之后，得出以下结论：要根据粒子的微观性质来推求体系热力学函数，必须首先计算出 $\sum g_i\mathrm{e}^{-\varepsilon_i/kT}$ 的值。$\sum g_i\mathrm{e}^{-\varepsilon_i/kT}$ 叫配分函数。统计热力学的根本任务或主要内容，就是由分子的配分函数计算体系的热力学性质，进而从微观的水平去认识体系的宏观性质。

4. 分子的配分函数

已知最概然分布为

$$N_i^* = N\frac{g_i e^{-\varepsilon_i/kT}}{\sum g_i e^{-\varepsilon_i/kT}}$$

令分母

$$\sum g_i e^{-\varepsilon_i/kT} = q \tag{3.22}$$

式中,q 称为粒子的配分函数。配分函数具有明确的物理意义:

配分函数 q 是对体系中一个粒子所有可能状态的玻兹曼因子求和。因此又称状态和。对能级求和为式(3.22),对态(即简并度等于1)求和为

$$\sum e^{-\varepsilon_i/kT} = q \tag{3.23}$$

结合式(3.19)和式(3.22),得

$$\frac{N_i^*}{N} = \frac{g_i e^{-\varepsilon_i/kT}}{q} \tag{3.24}$$

N_i^* 和 N_j^* 相比,得

$$\frac{N_i^*}{N_j^*} = \frac{g_i e^{-\varepsilon_i/kT}}{g_j e^{-\varepsilon_j/kT}} \tag{3.25}$$

式中,$e^{-\varepsilon_i/kT}$叫玻兹曼因子,物理意义是能量在 ε_i 以上的分子占总分子的分数。这一平衡态的玻兹曼分布定律对反应系统同样适用,碰撞理论中的玻兹曼因子 $q = e^{-\frac{E_c}{RT}}$叫做有效碰撞分数,代表了碰撞分子对能量大于临界能 E_c的碰撞占所有碰撞的分数。由式(3.24)、(3.25)可知:

粒子分配在 i 能级上的分数等于该能级的玻兹曼因子与配分函数之比;任意两个能级上最概然分布的粒子数之比等于它们的玻兹曼因子之比。这就是 q 被称为"配分函数"的由来。配分函数在统计热力学中占有极重要的地位,体系的各种热力学性质都可用配分函数表示。

式(3.24)、(3.25)是由玻兹曼分布公式导出的,通常我们所说的玻兹曼分布就是符合式(3.24)、(3.25)的分布。玻兹曼分布是自然界最普遍的一种分布,如重力场中粒子随高度的分布,溶胶中胶体离子随高度的分布定律都可以直接由式(3.25)导出。

5. 配分函数的析因子性质和热力学函数的加和性质

(1)配分函数的析因子性质

分子处于某能级的总能量等于各种运动形式的能量之和:

$$\varepsilon_i = \varepsilon_i^t + \varepsilon_i^{内} = \varepsilon_i^t + (\varepsilon_i^n + \varepsilon_i^e + \varepsilon_i^v + \varepsilon_i^r) \tag{3.49}$$

式中,ε^t 是平动能,平动称为外部运动;ε^n、ε^e、ε^r、ε^v 分别是核、电子、转动和振动能,核的运动、电子的运动、转动和振动统称为分子的内部运动。

当总能量是 ε_i 时,总的简并度等于各个能级上简并度的乘积,即

$$g_i = g_i^t \cdot g_i^{内} = g_i^t \cdot g_i^r \cdot g_i^v \cdot g_i^e \cdot g_i^n$$

于是可以得到

$$q = q^t \cdot q^r \cdot q^v \cdot q^e \cdot q^n = q^t \cdot q^{内} \tag{3.50}$$

式中:

$$q^t = \sum g_i^t e^{-\varepsilon_i^t/kT}$$

$$q^r = \sum g_i^r e^{-\varepsilon_i^r/kT}$$

$$q^v = \sum g_i^v e^{-\varepsilon_i^v/kT}$$

$$q^{e} = \sum g_i^{e} e^{-\varepsilon_i^{e}/kT}$$

$$q^{n} = \sum g_i^{n} e^{-\varepsilon_i^{n}/kT}$$

式(3.50)就是配分函数的析因子性质,即分子的总配分函数等于各种运动形式配分函数的乘积。

(2)热力学函数的加和性质

由于配分函数的析因子性质,即

$$q = q^{t} \cdot q^{r} \cdot q^{v} \cdot q^{e} \cdot q^{n}$$

取对数

$$\ln q = \ln q^{t} + \ln q^{r} + \ln q^{v} + \ln q^{e} + \ln q^{n}$$

就导出了热力学函数的加和性质。即

$$F = F^{t} + F^{r} + F^{v} + F^{e} + F^{n}$$

$$S = S^{t} + S^{r} + S^{v} + S^{e} + S^{n}$$

其他热力学函数也是这样。

对于定位体系,以亥姆霍兹自由能为例:

$$\begin{aligned} F_{定位} &= -NkT\ln q \\ &= -NkT\ln q^{t} - NkT\ln q^{r} - NkT\ln q^{v} - NkT\ln q^{e} - NkT\ln q^{n} \\ &= F^{t} + F^{r} + F^{v} + F^{e} + F^{n} \end{aligned}$$

对于非定位体系:

$$\begin{aligned} F_{非定位} &= -kT\ln \frac{q^{N}}{N!} \\ &= -kT\ln \frac{(q^{t})^{N}}{N!} - NkT\ln q^{r} - NkT\ln q^{v} - NkT\ln q^{e} - NkT\ln q^{n} \\ &= F^{t} + F^{r} + F^{v} + F^{e} + F^{n} \end{aligned}$$

即定位和非定位体系的平动项表示式是不同的,内部运动的表示式则没有区别。因此,当把配分函数与热力学函数关系应用于每一种运动形式时,应分开外部运动和内部运动,外部运动指平动,内部运动包括转动、振动、电子的运动和核的运动。在配分函数分离时由于把 $N!$ 归于平动项,定位体系和非定位体系只在第一项差了 $kT\ln N!$,其余内部诸项的形式是相同的。即无论定位体系还是非定位体系,内部运动的热力学函数与配分函数的关系表达式相同。且 $F^{r} = G^{r}$;$H^{r} = U^{r}$;$F^{V} = G^{V}$;$H^{V} = U^{V}$;$C_{V}^{r} = C_{p}^{r}$;$C_{V}^{V} = C_{p}^{V}$。这是由于:

$$F^{r} = -NkT\ln q^{r}$$

$$G^{r} = -NkT\ln q^{r} + NkTV\left(\frac{\partial \ln q^{r}}{\partial V}\right)_{T,N}$$

因为

$$\left(\frac{\partial \ln q^{r}}{\partial V}\right)_{T,N} = 0$$

所以

$$F^{r} = G^{r} = -NkT\ln q^{r}$$

$$U^{r} = NkT^{2}\left(\frac{\partial \ln q^{r}}{\partial T}\right)_{V,N}$$

$$H^r = NkT^2\left(\frac{\partial \ln q^r}{\partial T}\right)_{V,N} + NkTV\left(\frac{\partial \ln q^r}{\partial V}\right)_{T,N}$$

由于
$$\left(\frac{\partial \ln q^r}{\partial V}\right)_{T,N} = 0$$

所以
$$H^r = U^r$$

同理
$$C_V^r = C_p^r$$

$$G^V = F^V = -NkT\ln q^V$$

$$U^V = H^V = NkT^2\left(\frac{\partial \ln q^V}{\partial T}\right)_{V,N}$$

$$C_V^V = C_p^V$$

上述推导也说明 C_p和 C_V的差别在于平动而不在于内部运动。

只有非定位体系才有平动。将平动配分函数代入热力学函数表示式中，即得平动对热力学函的贡献。忽略核与电子的运动，单原子理想气体分子只有平动；定位体系没有平动、没有转动，只有振动，例如晶体；双原子理想气体分子既有平动，也有转动和振动。

6. 配分函数和热力学函数之间的关系

配分函数分离前，是分子的总配分函数，由分子的总配分函数代入热力学函数表示式中，得到的是总热力学函数：

$$U_{定位} = U_{非定位} = NkT^2\left(\frac{\partial \ln q}{\partial T}\right)_{V,N}$$

$$H_{定位} = H_{非定位} = NkT^2\left(\frac{\partial \ln q}{\partial T}\right)_{V,N} + NkTV\left(\frac{\partial \ln q}{\partial V}\right)_{T,N}$$

$$C_{V,定位} = C_{V,非定位} = \frac{\partial}{\partial T}\left[NkT^2\left(\frac{\partial \ln q}{\partial T}\right)_{V,N}\right]_V$$

$$p = NkT\left(\frac{\partial \ln q}{\partial V}\right)_{T,N}$$

上述式子表明，热力学第一定律中出现的热力学函数，定位和非定位体系的表达式完全相同。

$$F_{定位} = -kT\ln q^N;\quad F_{非定位} = -kT\ln\frac{q^N}{N!}$$

$$S_{定位} = k\ln q^N + NkT\left(\frac{\partial \ln q}{\partial T}\right)_{V,N};\quad S_{非定位} = k\ln\frac{q^N}{N!} + NkT\left(\frac{\partial \ln q}{\partial T}\right)_{V,N}$$

$$G_{定位} = -kT\ln q^N + NkTV\left(\frac{\partial \ln q}{\partial V}\right)_{T,N};\quad G_{非定位} = -kT\ln\frac{q^N}{N!} + NkTV\left(\frac{\partial \ln q}{\partial V}\right)_{T,N}$$

热力学第二定律中出现的热力学函数 F、G、S，定位和非定位表达式在非求导项差一个因子 $N!$，求导项则相同。

应该注意的是，上述公式既适用于整体，又适用于部分。所谓整体是分子的总配分函数，所谓部分是指每一种运动形式的配分函数。在适用于整体时，要区分定位和非定位体系。热力学第一定律中出现的 U、H、p、C_V 无论对于定位体系还是非定位体系，其表达式是完全相同的。第二定律中出现的 G、F、S 定位和非定位体系的热力学函数表达式则不

相同。定位不包含因子 $N!$，非定位在非求导项的 q^N 下面多一个因子 $N!$，而求导项则相同。

7. **分子各种运动形式的配分函数及其对热力学函数的贡献**

(1)原子核配分函数

由于原子核能级间隔很大，在通常的物理和化学过程中，原子核总是处于基态而没有变化，通常把基态能量规定为零，所以原子核配分函数为

$$q^n = g_0^n$$

即原子核配分函数等于基态简并度。核能级的简并度来源于原子核有自旋作用，它在外加磁场中有不同的取向。若核自旋量子数为 S_n，则核自旋的简并度为 $(2S_n+1)$。对于多原子分子，核的总配分函数等于各原子核配分函数的乘积。

$$q_{总}^n = \prod_i (2S_n+1)_i \tag{3.26}$$

原子核配分函数对热力学函数的贡献：

对于定位体系和非定位体系都有：

$$\begin{aligned} U^n &= H^n = C_V^n = 0 \\ F^n &= -NkT\ln q^n \\ G^n &= -NkT\ln q^n \\ S^n &= Nk\ln q^n \end{aligned} \tag{3.27}$$

(2)电子配分函数

由于电子能级间隔也很大，一般来说，电子处于基态，通常把基态能量规定为零，所以电子配分函数为

$$q^e = g_0^e$$

即电子配分函数等于最低能态的简并度。电子绕核运动的总动量矩是量子化的，动量矩沿某一选定的轴可以有 $(2j+1)$ 个不同的取向，所以基态简并度为

$$q^e = 2j + 1 \tag{3.28}$$

式中，j 为量子数。

电子配分函数对热力学函数的贡献：

对于定位体系和非定位体系

$$\begin{aligned} U^e &= H^e = C_V^e = 0 \\ F^e &= -NkT\ln q^e \\ G^e &= -NkT\ln q^e \\ S^e &= Nk\ln q^e \end{aligned} \tag{3.29}$$

由上可以看出，原子核与电子配分函数与温度和体积无关，所以对内能、焓和热容没有贡献，但在熵、亥姆霍兹自由能、吉布斯自由能的表示式中，q^n、q^e 相应地有所贡献。对于定位体系与非定位体系没有区别。

(3)平动配分函数

对于三维平动子

$$q^t = \left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{3/2} \cdot V \tag{3.30}$$

式中，m 是粒子的质量；$k = 1.38 \times 10^{-23}\ \mathrm{J \cdot K^{-1}}$，$k$ 是玻滋曼常数；$h = 6.626 \times 10^{-34}\ \mathrm{J \cdot s}$，是普朗克常数；$T$ 是温度；V 是体积。可以看出，平动配分函数与温度、体积有关。

平动配分函数对热力学函数的贡献

$$F^{t} = -kT\ln\frac{(q^{t})^{N}}{N!}$$

$$= -NkT\ln\left(\frac{2\pi mkT}{h^{2}}\right)^{3/2}\cdot V + NkT\ln N - NkT \tag{3.31}$$

$$S^{t} = -\left(\frac{\partial F^{t}}{\partial T}\right)_{V,N}$$

$$= Nk\left[\ln\left(\frac{2\pi mkT}{h^{2}}\right)^{3/2}\cdot V - \ln N + \frac{5}{2}\right]$$

$$= Nk\left[\ln\frac{q^{t}}{N} + \frac{5}{2}\right] \tag{3.32}$$

式(3.32)就是计算平动熵的沙克尔－特鲁德公式。

$$S_{m}^{t} = R\ln\left[\frac{(2\pi mkT)^{3/2}}{Lh^{3}}\cdot V_{m}\right] + \frac{5}{2}R \tag{3.33}$$

式(3.33)是计算摩尔平动熵的沙克尔－特鲁德公式。对双原子分子，在 p^{0} 时，将各种常数代入合并，得摩尔平动熵

$$S_{m}^{t} = R\left(\frac{3}{2}\ln M + \frac{5}{2}\ln T - 1.165\right) \tag{3.34}$$

式中，M 是摩尔质量，T 是绝对温度，用起来更方便，对单原子理想气体有

$$U = NkT^{2}\left(\frac{\partial \ln q^{t}}{\partial T}\right)_{V,N} = \frac{3}{2}NkT \tag{3.35}$$

$$C_{V}^{t} = \left(\frac{\partial U^{t}}{\partial T}\right)_{V,N} = \frac{3}{2}Nk \tag{3.36}$$

只要有 F 表达式，其他所有热力学函数都可以求出。

(4)转动配分函数

双原子分子和线型多原子分子：

$$q^{r} = \frac{T}{\sigma\Theta^{r}} = \frac{8\pi^{2}IkT}{\sigma h^{2}} \tag{3.37}$$

式中，$\Theta^{r} = \frac{h^{2}}{8\pi^{2}Ik}$称为转动特征温度；$I = \mu r_{0}^{2}$，是转动惯量；$\sigma$ 称对称数。对异核双原子分子 $\sigma = 1$，对同核双原子分子 $\sigma = 2$。意即每转动 360°，分子位形重复的次数。对双原子分子，在 p^{0}时，将各种常数代入合并，得摩尔转动熵

$$S_{m}^{r} = R\left(\ln\frac{IT}{\sigma} + 105.54\right) \tag{3.38}$$

若给定转动特征温度 Θ^{r}，

$$S_{m}^{r} = R\left(\ln\frac{T}{\sigma\Theta^{r}} + 1\right) \tag{3.39}$$

非线型多原子分子：

$$q^r = \frac{8\pi^2(2\pi kT)^{3/2}}{\sigma h^3}(I_x \cdot I_y \cdot I_z)^{1/2} \tag{3.40}$$

式中，I_x、I_y、I_z分别是在3个轴上的转动惯量。

(5)振动配分函数

对于一维谐振子

$$q^v = \frac{e^{-\frac{h\nu}{2kT}}}{1-e^{-\frac{h\nu}{kT}}} \tag{3.41}$$

式中，$\frac{1}{2}h\nu$ 是基态振动能(即零点振动能)。若振动基态能量选为0，则

$$(q^V)' = \frac{1}{1-e^{-\frac{h\nu}{kT}}} = \frac{1}{1-e^{-\frac{\Theta^V}{T}}} \tag{3.42}$$

式中，$\Theta^V = \frac{h\nu}{k}$称为振动特征温度。对双原子分子，在$p^0$时，将各种常数代入合并，得摩尔振动熵

$$s_m^V = \left[\frac{n}{e^n-1} - \ln(1-e^{-n})\right] \qquad (\text{其中 } n = \frac{h\nu}{kT}) \tag{3.43}$$

若给定振动特征温度 Θ^V

$$S_m^V = R\left[\frac{\Theta^V/T}{e^{\Theta^V/T}-1} - \ln(1-e^{-\Theta^V/T})\right] \tag{3.44}$$

对于线型多原子分子

$$q^V = \prod_{i=1}^{3n-5}\frac{e^{-\frac{h\nu}{2kT}}}{1-e^{-\frac{h\nu}{kT}}} \tag{3.45}$$

对于非线型多原子分子

$$q^V = \prod_{i=1}^{3n-6}\frac{e^{-\frac{h\nu}{2kT}}}{1-e^{-\frac{h\nu}{kT}}} \tag{3.46}$$

8. 能量零点的选取对配分函数 q 值的影响

以不同粒子各自的基态规定为能量零点，则能级 i 的能量值为 ε_i。

若规定以公共的能量标度为零点，各自的基态能量为 ε_0，ε_0 是各自的基态能级比公共零点高出的能值，能级 i 的能量值为 ε_i，则

$$\varepsilon_i^0 = \varepsilon_i + \varepsilon_0$$

式中，ε_i^0 是以公共能量标度为零点时第 i 能级的能量值。这样按公共能量标度下的配分函数 q'应为

$$q' = \sum g_i e^{-\varepsilon_i^0/kT} = \sum g_i e^{-(\varepsilon_i+\varepsilon_0)/kT} = e^{-\varepsilon_0/kT}\sum g e^{-\varepsilon_i/kT} = e^{-\varepsilon_0/kT}\cdot q$$

式中，$q = \sum g_i e^{-\varepsilon_i/kT}$。上述关系用于各独立运动的配分函数的定义式，得

$$q_t' = e^{-\varepsilon_0^t/kT}\cdot q^t \qquad q_r' = e^{-\varepsilon_0^r/kT}\cdot q^r$$

$$q_v' = e^{-\varepsilon_0^v/kT}\cdot q^v \qquad q_e' = e^{-\varepsilon_0^e/kT}\cdot q^e$$

$$q_n' = e^{-\varepsilon_0^n/kT} \cdot q^n$$

上述关系式表明，能量零点的选取不同，配分函数的表达式不同，配分函数的值不同，因而对热力学函数的贡献不同。但对玻兹曼分布中任一能级上粒子的分布数 N_i 没有影响。因为

$$N_i = \frac{N}{q} g_i e^{-\varepsilon_i/kT} = \frac{N}{q'} g_i e^{-(\varepsilon_0+\varepsilon_i)/kT} = \frac{N}{q'} g_i e^{-\varepsilon_i^0/kT}$$

同理，针对粒子按量子态分布，同样得出

$$N_j = \frac{N}{q'} \cdot e^{-\varepsilon_i^0/kT}$$

式中，ε_j^0 即以公共能量标度为能量零点时第 j 能级的能量值；q' 是以公共能量标度为能量零点时的配分函数。

因此，配分函数以下几种表示方式都是正确的：

$q = \sum g_i e^{-\varepsilon_i/kT}$，以各自的能量零点为能量标度，即各自的基态能量为零；

$q = e^{-\varepsilon_0/kT} \sum g_i e^{-\varepsilon_i/kT}$，以公共的能量零点为能量标度，即各自的基态能量为（$\varepsilon_0 + \varepsilon_i$）；

$q = \sum e^{-\varepsilon_i/kT}$，对量子态求和，即 $g_i = 1$。

根据配分函数的定义，在利用粒子的微观性质计算 q 时应注意：

①能级能量的计算；

②能级简并度的计算；

③加和号的运算。

9. 用配分函数计算热力学函数和平衡常数

对于只有一种物质存在时，无论零点选在哪里，都不会影响求 Δ 的值。而当几种物质共同存在时，若求 Δ 的值，就不能容许各种物质有各自的能量坐标原点，而必须有一个公共的能量标度。在化学反应中，参加反应的各物质必须有公共的能量标度。规定 0 K 时各物质所处能级为最低能级，最低能级的能量 ε_0 目前还不能测量，相应的配分函数为 q'。若人为规定各自最低能级能量为零，相应的配分函数为 q，它们之间的关系已由式(3.48)给出，即

$$q' = q e^{-\varepsilon_0/kT}$$

利用 q 和 q' 计算热力学函数时，U、H、G、F 的值不同，两者相差 $U^0(0) = N_0\varepsilon_0$（$N$ 个粒子在 0 K 时的能量）。而热力学函数 S 和 C_V 值相同。因为熵和热容量同最低能级能量的选择无关。值得注意的是，在统计热力学中，利用物质的微观性质如 m、r 等计算的配分函数，实际上是 q，因此所计算的热力学函数实际上是 $\{\mu_m^0(T) - \mu_m^0(0)\}$；$\{H_m^0(T) - H_m^0(0)\}$；$\{G_m^0(T) - G_m(0)\}$；$\{F_m^0(T) - F_m^0(0)\}$。但熵 S 和热容量 C_V 的值却可从统计热力学计算中获得，从而和实验值比较来鉴定理论的正确与否。

利用自由能函数计算反应的标准吉布斯自由能改变量 $\Delta_r G_m^0$ 和反应的平衡常数 K_a^0

定义自由能函数为

$$\frac{G_m^0(T) - H_m^0(0)}{T} = -R\ln\frac{q}{L}$$

根据配分函数即可求得自由能函数。原则上有了自由能函数，就能计算反应的 $\Delta_r G_m^0$ 和反应的平衡常数 K_a^0。

例如：若反应为

$$D + E \rightleftharpoons G + H$$

$$\Delta_r G_m^0(T) = -RT\ln K_a^0$$

$$-R\ln K_a^0 = \frac{\Delta_r G_m^0(T)}{T} = \Delta\left[\frac{G_m^0(T) - H_m^0(0)}{T}\right] + \frac{\Delta_r U_m^0(0)}{T}$$

$$= \sum_B \nu_B\left[\frac{G_m^0(T) - H_m^0(0)}{T}\right] + \frac{\Delta_r U_m^0(0)}{T}$$

上式中等号右方第一项是反应前后各物质的自由能函数的差值。第二项中 $\Delta_r U_m^0(0)$ 是在标准状况下 0 K 时该反应的内能变化值，在 0 K 时 $U_0 = H_0$，所以 $\Delta_r U_m^0(0)$ 也可以写作 $\Delta_r H_m^0(0)$，在吉布斯自由能函数的表值中也同时列出了这个数值。

利用热函函数的值计算反应热

定义热函函数为

$$\frac{H_m^0(T) - U_m^0(0)}{T}$$

由于

$$\frac{H_m^0(T) - U_m^0(0)}{T} = RT\left(\frac{\partial \ln q}{\partial T}\right)_V + R$$

根据配分函数就可求得热函函数。从热函函数可以计算反应热：

$$\Delta_r H_m^0(T) = \left\{\Delta\left[\frac{H_m^0(T) - U_m^0(0)}{T}\right] + \frac{\Delta_r U_m^0(0)}{T}\right\}T$$

式中，$\Delta\left[\frac{H_m^0(T) - U_m^0(0)}{T}\right] = \sum \nu_B\left[\frac{H_m^0(T) - U_m^0(0)}{T}\right]_B$。

如再知道 $\Delta_r U_m^0(0)$，就能计算 $\Delta_r H_m^0(T)$。

利用配分函数计算平衡常数

平衡常数的统计表示式：对于理想气体反应

$$A + B \rightarrow C$$

$$K_c^0 = \frac{f_c}{f_A f_B}(c^0)\mathrm{e}^{-\frac{\Delta_r U_m^0}{RT}}$$

$$K_p^0 = \frac{f_c}{f_A f_B}\left(\frac{p^0}{RT}\right)\mathrm{e}^{-\frac{\Delta_r U_m^0}{RT}}$$

式中，f 是不包括体积项和零点能的配分函数。

对于反应

$$2HI \rightleftharpoons H_2 + I_2$$

这是 $2AB \rightleftharpoons A_2 + B_2$ 型反应，反应前后方程式的系数之差 $\sum \nu_B = 0$，因此平衡常数的数值与浓度的单位无关。若略去核运动的简并度，则其平衡常数可表达式如下：

$$K=\frac{[H_2][I_2]}{[HI]}=\frac{f_{H_2}\cdot f_{I_2}}{f_{HI}^2}\exp\left[-\frac{\Delta_r U_m^0(0)}{RT}\right]$$

$$=\left(\frac{g_{H_2}\cdot g_{I_2}}{g_{HI}^2}\right)_{电子}\cdot\left(\frac{m_{H_2}\cdot m_{I_2}}{m_{HI}^2}\right)^{3/2}\left(\frac{\sigma_{HI}^2}{\sigma_{H_2}\cdot\sigma_{I_2}}\right)\cdot\left(\frac{I_{H_2}\cdot I_{I_2}}{I_{HI}^2}\right)\cdot$$

$$\frac{\left[1-\exp\left(-\frac{h\nu_{HI}}{kT}\right)\right]^2}{\left[1-\exp\left(-\frac{h\nu_{H_2}}{kT}\right)\right]\left[1-\exp\left(-\frac{h\nu_{I_2}}{kT}\right)\right]}\cdot\exp\left[-\frac{\Delta_r U_m^0(0)}{RT}\right]$$

若已知 $\Delta_r U_m^0(0)$，可求出其在任意温度下的平衡常数。

10. 过渡态理论中用统计力学的方法计算速率常数

$$k=\frac{k_B T}{h}\cdot\frac{f'_{\neq}}{\prod_B f_B}e^{-E_0/RT}$$

式中，$f'_{\neq}$ 为活化配合物的全配分函数，其振动自由度为{3n － 3(平动自由度) － 3(转动自由度，若为双原子分子或线性多原子分子减2) － 1(用于配合物分解的振动自由度)}，即振动自由度比相应的普通分子少1。E_0 是活化配合物的零点能与反应物的零点能之差值。

对于反应

$$A(单原子)+B(单原子)=[AB]^{\neq}$$

$$k=\frac{k_B T(f_t^3\cdot f_r^2)^{\neq}}{h(f_t^3)_A(f_t^3)_B}e^{-E_0/RT}$$

$$A(N_A,非线型多原子分子)+B(N_B,非线型多原子分子)$$
$$=[AB]^{\neq}(N_A+N_B,非线型多原子分子)$$

N_A 和 N_B 分别为 A 和 B 分子中的原子数，则

$$k=\frac{k_B T}{h}\frac{\{f_t^3\cdot f_r^3 f_v^{3(N_A+N_B)-7}\}^{\neq}}{[f_t^3 f_r^3 f_v^{(3N_A-6)}]_A[f_t^3 f_r^3 f_v^{(3N_B-6)}]_B}e^{-E_0/RT}$$

原则上只要知道分子的质量、转动惯量、振动频率等微观物理量，就可用统计力学的方法求出配分函数值，从而计算出 k 值。

11. 典型例题

例1. 熵的简化计算：证明双原子分子在 p^0 时

$$S_m^t=R\left(\frac{3}{2}\ln M+\frac{5}{2}\ln T-1.165\right)$$

$$S_m^r=R\left(\ln\frac{IT}{\sigma}+105.54\right)$$

$$S_m^v=R\left[\frac{n}{e^n-1}-\ln(1-e^{-n})\right]，其中\ n=\frac{h\nu}{kT}$$

$$S_m^e=R\ln(2j+1)$$

熵的计算在统计热力学中占有重要地位。由上述4个公式，分别计算 S_m^t、S_m^r、S_m^v、S_m^e 相加，即为1 mol物质的标准光谱熵。上述公式可直接使用，记住这些公式可以把统计热

力学复杂的计算简单化。

由于热力学第三定律规定 0 K 时完整晶体的熵值为零，即 $S_0 = 0$，因此规定熵可以从量热实验中获得，所以又叫量热熵。光谱熵减去量热熵的差值称为残余熵。

例 2. CO 分子，$r = 1.1281 \times 10^{-10}$ m，$\bar{\nu} = 2\ 169.52 \times 10^3\ \mathrm{m^{-1}}$，$M = 28 \times 10^{-3}\ \mathrm{kg \cdot mol^{-1}}$，$g_0^e = 1$，求 CO 在 298 K 时的标准摩尔熵。并同量热熵比较，已知量热熵（量热）= 193.4 $\mathrm{J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}}$。

解：
$$S_m^t = \left(\frac{3}{2}\ln 28 + \frac{5}{2}\ln 298 - 1.165\right)R = 150.28\ \mathrm{J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}}$$

$$I = 1.449 \times 10^{-46}\ \mathrm{kg \cdot m^2}$$

$$S_m^r = R(\ln 1.449 \times 10^{-46} \times 298 + 105.54) = 47.12\ \mathrm{J \cdot mol^{-1} \cdot k^{-1}}$$

$$\frac{h\nu}{kT} = \frac{hc\nu}{kT} = 10.49$$

$$S_m^v = R\left[\frac{10.49}{e^{10.49} - 1} - \ln(1 - e^{-10.49})\right] = 0.002\ 4\ \mathrm{J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}}$$

$$S_m^e = 0$$

$$S_m^0(\text{光谱}) = 197.40\ \mathrm{J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}}$$

$$S_m^0(\text{光谱}) - S_m^0(\text{量热}) = 4\ \mathrm{J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}}$$

同量热熵比较，光谱熵大。这是由于 CO 在 0 K 时有两种不同的取向，由此引起构型熵 5.76 $\mathrm{J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}}$，这部分熵在量热实验中无法测得。

例 3. 一氧化氮晶体是由其二聚物 N_2O_4 分子组成，该分子在晶格中有两种随机取向，求 300 K 时 1 mol NO 气体的标准量热熵值。

已知 NO 分子的转动特征温度 $\Theta^r = 2.42$ K，振动特征温度 $\Theta^v = 2\ 690$ K，电子基态和第一激发态简并度皆为 2，两能级间 2.473×10^{-27} J。

解：$S_m^0(\mathrm{NO,g}) = S_m^t + S_m^r + S_m^v + S_m^e$

$$S_m^t = R\left(\frac{3}{2}\ln M + \frac{5}{2}\ln T - 1.165\right) = 151.15\ \mathrm{J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}}$$

$$S_m^r = R\left[\ln\frac{T}{\sigma\Theta^r} + 1\right] = 48.38\ \mathrm{J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}}$$

$$S_m^v = R\left[\frac{\Theta^v/T}{e^{\Theta^v/T} - 1} - \ln(1 - e^{-\Theta^v/T})\right] = 0.01\ \mathrm{J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}}$$

$$q^e = 2 + e^{\Delta\varepsilon/kT} = 2 + 2e^{-179.2\ K/T}$$

$$S_m^e = R\ln q^e + RT\left(\frac{\partial \ln q^e}{\partial T}\right)_{V} = 11.166\ \mathrm{J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}}$$

$$S_m^0(\mathrm{NO,g}) = 210.65\ \mathrm{J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}}$$

残余熵 $$S_{\text{残}} = \frac{1}{2}R\ln 2 = 2.88\ \mathrm{J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}}$$

$$S_m^0(\text{量热}) = S_m^0(\text{光谱}) - S_{\text{残}} = 208\ \mathrm{J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}}$$

练习题

一、选择题

1. 有关统计热力学的基本概念，不正确的是

（A）统计热力学与热力学的研究对象相同，都是宏观平衡体系

（B）热力学不涉及物质的微观本质

（C）统计热力学是从粒子的微观性质出发

（D）统计热力学与热力学的研究方法相同

2. 有关统计热力学的基本概念，不正确的是

（A）玻兹曼统计和吉布斯统计都适用于相依粒子体系

（B）玻兹曼统计适用于独粒子体系，每个量子态所容纳的粒子数没有限制

（C）玻色－爱因斯坦统计适用于光子和总数为偶数个基本粒子所构成的原子和分子，每个量子态所容纳的粒子数没有限制

（D）费米－狄拉克统计适用于基本粒子为电子、质子、中子和由奇数个基本粒子组成的原子，每一个量子态最多只能容纳一个粒子

3. 理想气体是

（A）独立的不可区别粒子体系　　（B）相依粒子体系

（C）独立的可区别粒子体系　　（D）定域的可区别粒子体系

4. 对统计体系的分类下述不正确的是

（A）晶体属于定位体系　　（B）气体属于非定位体系

（C）理想气体、绝对零度的晶体属于独立子体系

（D）实际气体、液体属于相依粒子体系。

5. 关于能级分布与状态分布概念，不正确的是

（A）能级分布是指平衡物系中 N 个粒子如何分布在各个能级上

（B）状态分布是指粒子如何分布在各量子态上

（C）若将状态分布按能级归并，就得出能级分布

（D）对给定的体系，采用能级分布与状态分布概念得到的微观状态数不同

6. 关于自由度和简并度，不正确的是

（A）自由度为描述一个粒子的运动状态所需要的独立变量的个数

（B）某简并度为某能级所拥有的量子态数

（C）所有粒子的平动自由度都是 3

（D）所有振动的自由度都是 1

7. 关于宏观状态和微观状态，不正确的是

（A）体系的宏观性质不随时间而变，就说体系处于一定的宏观状态

（B）体系的微观状态是指体系在某一瞬间的状态

（C）玻兹曼熵公式 $S = k\ln\Omega$ 是联系宏观性质和微观状态的桥梁

（D）宏观状态和微观状态一一对应

8. 关于热力学概率和数学概率，不正确的是

(A)热力学概率是体系的微观状态数(Ω)

(B)数学概率是指某分布的热力学概率和体系的总热力学概率的比值

(C)体系总热力学概率是各偶然事件热力学概率之积

(D)各种分布的数学概率之和等于1

9. 关于最概然分布和玻兹曼分布，不正确的是

(A)微观状态数最大的分布称为最概然分布

(B)玻兹曼分布是微观状态数最大的一种分布

(C)玻兹曼分布就是最概然分布，也就是宏观平衡分布

(D)体系微态数恰等于玻兹曼分布的微态数

10. CH_4分子的平动、转动、振动自由度分别为

(A) 3、3、9　　(B) 3、2、9

(C) 3、2、10　　(D) 3、3、8

11. 粒子平动的简并度，错误的是

(A)基态简并度为1　　(B)第一激发态简并度为3

(C)第二激发态简并度为3　　(D)第三激发态简并度为4

12. 关于配分函数，下列哪一点是不正确的

(A)粒子的配分函数是一个粒子所有可能状态的玻兹曼因子之和，所有配分函数都无量纲

(B)粒子的配分函数是一个粒子所有可能能级的玻兹曼因子之和

(C)粒子的配分函数只有在独粒子体系中才有意义

(D)只有平动配分函数才与体系的压力有关

13. 关于配分函数q的描述不正确的是

(A)配分函数q是一个粒子的有效状态和

(B)由配分函数可直接计算体系的宏观性质

(C) q是状态函数，定态下有定值

(D)粒子配分函数是各种运动形式配分函数的加和

14. 经典粒子的零点能标度选择不同时，错误的是

(A)配分函数的值不同　　(B) 热力学函数的值不同

(C)最概然分布表达式不同　　(D) 体系的微态数不同

15. 对于定域子系和离域子系，它们的热力学函数的统计表达式形式相同的是

(A) 熵、吉布斯函数、亥姆霍兹函数

(B) 焓、吉布斯函数、亥姆霍兹函数

(C) 热力学第一定律中出现的内能、焓、热容

(D) 内能、亥姆霍兹函数、热容

16. 在1 mol NO分子组成的晶体中，每个分子都有两种可能的排列方式，即NO和ON，也可将晶体视为NO和ON的混合物。在绝对零度时该系统的熵值为

(A) $S=0$　　(B) $S=k\ln2$

(C) $S = R\ln2$　　(D) $S = 2k\ln2$

17. 对于双原子理想气体，若欲通过配分函数来求热力学函数

(A) 必须同时获得 q^{t}、q^{r}、q^{v}、q^{e}、q^{n} 各配分函数的值

(B) 只须获得 q^{t} 这一配分函数的值

(C) 只须获得 q^{t}、q^{r}、q^{v} 诸配分函数的值

(D) 只须获得 q^{t}、q^{e}、q^{n} 诸配分函数的值

18. 1 mol 晶体的热容 $C_{V,m} = 3R$，这一关系与下列哪一著名定律的结论相同？

(A) 爱因斯坦(Einstein)定律　　(B) 杜隆－柏蒂(Dulong－Petit)定律

(C) 德拜(Debye)立方定律　　(D) 玻兹曼分布定律

19. 熵概念有：量热熵、绝对熵、规定熵、标准熵、光谱熵、统计熵，残余熵等。在指定状态下，下面的关系中一定成立的是

(A) 标准熵 = 统计熵 = 绝对熵，量热熵 = 光谱熵

(B) 量热熵 = 标准熵 = 统计熵，规定熵 = 光谱熵

(C) 光谱熵 = 规定熵 = 统计熵，标准熵 = 量热熵

(D) 统计熵 = 光谱熵，绝对熵 = 规定熵 + 残余熵

20. 对称数是分子绕主轴转动 360°时分子位形复原的次数。NH_3分子中对称数为

(A)1　　(B)2

(C)3　　(D)4

21. 若一双原子分子的振动频率为 4×10^{13} s，$h = 6.626 \times 10^{-34}$ J · s，$k = 1.38 \times 10^{-23}$ J · K^{-1}，则其振动特征温度为

(A) 83.3 K　　(B) 1 920.58 K

(C) 19.21 K　　(D) 833 K

22. 已知 HI 的转动惯量为 7.43×10^{-45} kg · m^2，$h = 6.626 \times 10^{-34}$ J · s，$k = 1.38 \times 10^{-23}$ J · K^{-1}，则其转动特征温度是

(A) 0.054 2 K　　(B) 18.45 K

(C) 0.011 3 K　　(D) 88.54 K

23. 线性双原子分子转动时，它对内能的贡献为

(A) $U^{r} = RT/2$　　(B) $U^{r} = RT$

(C) $U^{r} = 3RT/2$　　(D) $U^{r} = 5RT/2$

24. 某个粒子的电子第一激发态与基态的能量差为 0.3×10^{-20}J，已知 $T = 300$ K，$k = 1.38 \times 10^{-20}$ J · K^{-1}，两个能级都是非简并的，该粒子的电子配分函数是

(A) 1.484 5　　(B) 2.485 J · mol^{-1}

(C) 0.484 5 J · K^{-1}　　(D) 3.064

25. 若一个粒子的能级 ε_j 的有效状态数与该粒子有效状态数的和之比等于 2×10^{-16}，则系统的 N 个粒子在能级 ε_j 上出现的最大可几率是

(A) 4×10^{-16}　　(B) 10^{-16}

(C) 2×10^{-16}　　(D) 6×10^{-16}

26. 在相同的温度和压力下，摩尔平动熵最大的气体是

(A) NO　　(B) C_3H_6

(C) CO_2　　(D) N_2

27. 1 mol 双原子分子气体，当温度由 T_1 升至 T_2时，假定转动惯量不变，$T_2 = 2T_1$，系统的转动熵变为

(A)5.763 $J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$　　(B)11.526 $J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$

(C)$R\ln T_1$　　(D) $R\ln(I \cdot T_1/\Theta^r)$

二、计算题

1. 某分子的两个能级的能量分别是 $\varepsilon_1 = 6.1 \times 10^{-21}$ J, $\varepsilon_2 = 8.4 \times 10^{-21}$ J,相应的简并度 $g_1 = 3$，$g_2 = 5$,在由该分子组成的体系中,试分别计算 300 K 和 500 K 条件下的分布数之比 n_1/n_2。

2. 计算 298.15 K,101 325 Pa 时,1 mol NO 气体中分子的平动配分函数及平动熵值。

3. 已知 CO 分子的基态振动波数 $\tilde{\nu} = \nu/c = 216\ 800\ m^{-1}$,求 CO 分子的基态振动特征温度、298 K 时的振动配分函数 q^v 和 $(q^v)'$以及该气体的摩尔振动熵。

4. 已知 HBr 分子在转动基态上的平衡核间距 $r = 1.414 \times 10^{-10}$ m,求 HBr 分子的转动惯量、转动特征温度、298 K 时的转动配分函数以及 HBr 气体的摩尔转动熵。

5. 在 298 K,p^0 下,1 mol O_2 放在体积为 V 的容器中,试计算:

(1)氧分子的平动配分函数;

(2)氧分子的转动配分函数,已知其核间距 $r = 1.207 \times 10^{-10}$m;

(3)氧分子的电子配分函数,已知电子的基态简并度为 3,忽略电子激发态和振动激发态;

(4)氧分子的标准摩尔熵值。

IV 非平衡态热力学

热力学第二定律指出，自发变化的方向是能量降低的方向或熵增加的方向。熵增加虽然能量并没有减少，但体系混乱度增大，做功的本领降低。热力学第二定律的本质是，一切自发变化的过程都是从有序向无序、由混乱度低向混乱度高的方向进行。在绝大多数物理、化学系统中，人们看到的总是从非平衡趋向平衡、从有序趋向无序的退化。

然而在生物界和社会系统中，占统治地位的演化则相反，是从无序向有序、从低级向高级的进化。显然，表面上看，似乎物理、化学系统遵循热力学第二定律，具有增熵、减序的趋向，而生物系统则不受热力学第二定律制约，朝减熵、增序的方向发展。

历史上，人们曾认为，热力学原理只适用于物理、化学系统，不适用于自然界和社会现象。然而，以比利时理论物理学家普里高京为代表的布鲁塞尔学派，却不同意把热力学第二定律所描述的趋向平衡的发展观，与自然界和社会现象中总结出来的由简单到复杂、由低级到高级的发展观对立起来。他们认为，这些现象受同样的规律支配，只不过前者处于热力学分支点之前，后者处于热力学分支点之后、远离平衡及与外界有物质和能量交换的系统中。

在这种标新立异思想的指导下，普里高京及其领导的布鲁塞尔学派经过20年的艰苦努力，通过热力学的大门，创立了"耗散结构"理论，结束了物理学把某些自然界中实际发生的重要现象排除在外的历史，架设了沟通物理学、化学等学科所研究的简单体系与生物学、人类社会等学科所研究的复杂系统之间的桥梁，为用物理学、化学方法研究生物学问题开辟了道路。"耗散结构"理论是理论生物学的理论基础之一。耗散结构理论运用系统概念来考察无机、有机和社会现象，着重从系统与环境的相互联系与相互作用上研究系统的形成、存在和发展的问题，找到了从无序到有序的途径。由于"耗散结构"理论独树一帜的观点和方法，因而它在系统科学中占有十分重要的地位。普里高京也因此荣获1967年诺贝尔奖。

普里高京等人所进行的主要工作是：他们把热力学第二定律由封闭体系推广到了敞开体系。具体地说就是把熵变分为两部分：一部分是由体系与环境的相互作用（物质和能量交换）而引起的，称为熵流；另一部分是由体系内部的不可逆过程产生的，称为熵产生。孤立体系、封闭体系与敞开体系之间的差别就表现在熵流上。熵是体系混乱度的量度，熵越大，越无序；熵越小，越有序。在不违反热力学第二定律的前提下，普里高京等人引入了"负熵"的概念；对于非平衡的敞开体系要出现有序的稳定状态，则必须由环境提供足够的负熵流，抵偿甚至消减系统内熵的增加才有可能。从而提出了"最小熵原理"，这样的体系称为耗散结构。"耗散结构"的概念和理论，揭示了任何有机或无机系统可以从无序向有序进化的机制，使得19世纪热力学理论和生物进化论之间的尖锐矛盾得到了

一定的解决，把物理世界的规律和生物界的发展规律统一了起来。

非平衡态热力学也叫不可逆过程热力学，虽然在理论系统上还不够完善和成熟，但有广阔的前景，是当代科技革命的前沿领域之一。另一方面，非平衡态热力学的发展，取决于非平衡态统计力学的发展。非平衡态统计力学是当前理论物理学的前沿学科之一。尽管如此，不可逆过程热力学已经在一些领域得到了应用，如扩散、热传导、热电效应、化学反应和电极过程等。本章主要介绍不可逆过程热力学的基本概念、基本假定、基本框架、基本方程、基本定理及其对传递现象的应用。

4.1 传递现象的基本原理

引言

非平衡态热力学，研究的是不可逆过程，它们随时间的推移而改变状态，其方向总是从非平衡态趋向平衡态，扩散、热传导和动量传递，是典型的不可逆过程，总称为传递现象。因此学习非平衡热力学必须首先了解传递现象的基本规律。

传递现象可概括为物质传递、热量传递和动量传递。前两者又称为扩散和热传导。从机理来说，可区分为分子传递与漩涡传递，漩涡传递属于流体力学，不可逆过程热力学研究的是分子传递现象。

扩散　指由于化学势差别而产生的物质由化学势较高的区域向化学势较低的区域的迁移。具体来说是由浓差、温差以及电位差所引起，其中以浓差较为常见。扩散一直进行到相内各部分浓度达到均匀，或两相间达到相平衡为止。

热传导　指由于温差而产生的热量由温度较高的区域向温度较低的区域的传递。当各部分温度均匀，达到热平衡，热传导终止。

动量传递　指由于流速差而产生的动量由高流速区域向低流速区域的传递。当各部分流速完全相同，动量传递终止。

传递现象的微观原因是分子、离子、原子等微观粒子的热运动。由于热运动的随机性，由浓度高的区域向浓度低的区域运动的粒子多，由浓度低的区域向浓度高的区域运动的粒子少，其净结果在宏观上即表现为扩散。由温度高的区域向温度低的区域运动的粒子所携带的动能高，由温度低的区域向温度高的区域所携带的动能低，其净结果在宏观上即表现为热传导。由流速高的区域向流速低的区域运动的粒子所携带的动量大，由流速低的区域向流速高的区域运动的粒子所携带的动量小，其净结果在宏观上即表现为动量传递。

由于扩散、热传导和动量传递有着相同的微观本质，因而它们具有类似的宏观规律，可以在统一的理论框架中进行研究。这种统一的框架不仅表现在：它们都可以用形式相同的通量（物质通量、热通量、动量通量）与推动力（化学势梯度、温度梯度、流速梯度）间的正比关系来描述，具体表现为费克定律、傅里叶定律和牛顿定律；而且它们可以统一组织在非平衡态热力学的理论框架之中。与平衡态热力学的功能类似，非平衡态热力学揭示了不同传递特性间一些有价值的普遍联系。

非平衡态热力学的发展可以追溯到 19 世纪末和 20 世纪初。主要由于杜亥姆

(Duhem P)、纳汤生(Natason L)、乔门(Jaumann G)、劳尔(Lohr E),及20世纪40年代爱卡尔脱(Eckart C)等的工作,将热力学第二定律与物质、能量和动量的变化联系起来,从而得到熵产生率,即由于不可逆过程而引起的熵随时间的变化。另一方面,在20世纪20年代,德唐得(deDonder T)将化学反应亲和势与反应进度相结合,得到了化学反应的熵产生率。对于各种不可逆过程所存在的线性唯象关系,1931年,昂萨格(Onsager L)证明了关系中各系数之间的倒易关系,从而使非平衡态热力学的能动性有了实质性的飞跃。正是由于这一倒易关系,使人们能够得到各种不可逆过程特性间可能存在的普遍关系。进一步由于卡西米尔(Casimir H B G)、梅克斯纳(Meixner)和普里高京(Prigogine I)等在20世纪40年代以后的工作,将倒易关系与熵产生率结合,建立了不可逆过程的唯象理论,非平衡态热力学这一新的领域才正式诞生,传递现象是最早也是最主要的受益者。非平衡态热力学不仅将不同的传递现象如扩散、热传导、动量传递等统一组织在一个宏观唯象的框架中进行讨论,而且为研究它们之间的相互关系、相互影响提供了基础。如果传递现象与化学反应同时发生,非平衡态热力学原则上也可进行统一处理。

传递现象在化学和化工过程中,在生命、材料、环境等领域中占有重要地位。譬如扩散,精馏塔、吸收塔、萃取塔的效率及多相催化的反应速率,水溶液和熔盐电解的效率都决定于物质在相内和相间传递的速率。动植物细胞中物质的传递,大气和江河湖海中污染物的传播、云雾的生成等都与流体中的扩散有关。物质在固体中的扩散如钢铁的渗碳,半导体材料的掺杂,沸石的离子交换,气体在高分子膜中的扩散,氢气在金属中的溶解,高分子材料在溶剂中的溶胀等,都具有重大实际意义。

1. 传递现象基本原理——费克定律、傅里叶定律和牛顿定律

(1)梯度——传递现象的推动力

当系统偏离平衡时,各种性质,如浓度、温度等可能不均匀,物料还可能在运动,并且不同区域的流速可能不同。各种性质随空间位置的变化率就是梯度,如浓度梯度、温度梯度、流速梯度等。梯度是传递现象的推动力,可表示为:

在 z 方向的浓度梯度,可表示为$\frac{dc_B}{dz}$;

在 z 方向的温度梯度,可表示为$\frac{dT}{dz}$;

在 z 方向的流速梯度,可表示为$\frac{dv_y}{dz}$。

梯度的物理意义可表述为:某一物理量在某一方向上单位距离的变化值。这样表述的梯度是一维的;在直角坐标系中可表示为三维的;在工程数学上可表示为无穷多个方向,它是数量场中的一个重要概念。如果把数量场中每一点的梯度与场中之点一一对应起来,就得到一个矢量场,称为由此数量产生的梯度场。

梯度促使一些过程发生。浓度梯度是扩散的推动力,引起物质从高浓度区向低浓度区迁移;温度梯度是热传导的推动力,引起热量从高温区向低温区传导;流速梯度是动量传递的推动力,在层流中引起动量从高流速区向低流速区传递。

(2)通量——传递现象的强度

物质通量:单位时间通过单位面积的物质B的数量,用j_B表示,单位为$mol \cdot m^{-2} \cdot s^{-1}$。

热通量:单位时间通过单位面积的热量,用q表示,单位为$J \cdot m^{-2} \cdot s^{-1}$。

动量通量:单位时间通过单位面积的动量(mv),用P表示,单位为$kg \cdot m^{-1} \cdot s^{-2}$。

由于$1\ N = 1\ kg \cdot m \cdot s^{-2}$,因此动量通量的单位又可表示为$N \cdot m^{-2}$,即单位面积的力。如图4.1.1的$P_{zy}$,为单位时间(沿着$z$方向)通过单位$yx$平面的($y$方向的)动量分量;也就是垂直于$z$方向(在$yx$平面内)作用于$y$方向的剪切应力$\pm\tau_{zy}$,参见图4.1.2,它是单位面积的力。由图4.1.2可知,当相距为dz的两液层,它们在y方向的流速分量有差异时,存在剪切应力或内摩擦力;它使快层变慢,慢层变快,表现为黏滞性。作用于快层τ_{zy}与流动方向相反,取负号;作用于慢层的τ_{zy}与流动方向相同,取正号。

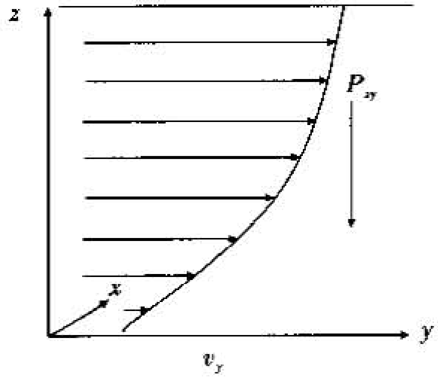


图4.1.1 y方向的动量分量沿z方向的传递

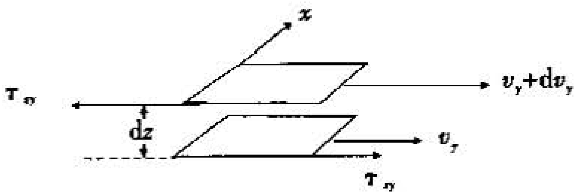


图4.1.2 剪切应力

(3)传递现象的基本原理

经验表明,只要梯度不是反常的大,通量和相应梯度之间存在正比关系,具体阐述为三个基本定律,即费克定律、傅里叶定律和牛顿定律。

费克定律

扩散时,物质通量正比于浓度梯度。可表达为

$$j_{Bz} = -D_{BA}\frac{dc_B}{dz} \tag{4.1.1}$$

式中,j_{Bz}是z方向上B的物质通量,单位为$mol \cdot m^{-2} \cdot s^{-1}$;$dc_B/dz$是$z$方向上B的浓度梯度,单位为$mol \cdot m^{-4}$;$D_{BA}$为B物质在A-B二元系中的扩散系数,是单位时间、单位浓度梯度下通过单位面积的物质B的数量,单位为$m^2 \cdot s^{-1}$。负号表示物质迁移方向与浓度梯度方向相反,梯度为负时产生正扩散,梯度为正时产生负扩散。

由于扩散是一种分子传递现象,是由分子的热运动引起的,所以在测定物质的自扩散

系数时，不能在纯物质系统中造成一定的密度差（压力差），来观察物质从高密度到低密度的传递。因为这样必然伴随有宏观流动而引起的物质的转移。

如果系统中只有一种纯物质 B，往往加入一种与该物质性质基本相同的示踪分子B^*（如同位素），并造成一定的浓度梯度 dc_{B^*}/dz。按费克定律，该示踪分子的通量为

$$j_{B^*,z} = -D_{BB}\frac{dc_{B^*}}{dz} \tag{4.1.2}$$

式中，D_{BB}称为 B 的自扩散系数，它是物质的特性。在上述加入示踪分子的实验中，没有宏观流动。

在费克定律中，扩散的推动力为浓度梯度 dc_B/dz。根据热力学第二定律，物质迁移的方向是从化学势高到化学势低的方向，扩散的推动力应为化学势梯度 $d\mu_B/dz$，也就是说费克定律(4.1.1)式中的 dc_B/dz 应为 $d\mu_B/dz$。由 μ_B 和 c_B 的关系可导出 dc_B/dz 与 $d\mu_B/dz$ 的关系，代入式(4.1.1)得

$$v_{Bz} = -\frac{D_{BA}}{RT}\frac{d\mu_B}{dz} \tag{4.1.3}$$

式(4.1.3)是更严格的费克定律表达式。式中 v_{Bz}为物质扩散的线速度，单位为 $m\cdot s^{-1}$，μ_B 与 RT 量纲相同。v_{Bz}与物质通量j_{Bz}的关系为 $j_{Bz}=c_Bv_{Bz}$，如果 B 的浓度很小，溶液可看做理想稀溶液，则$\mu_B=\mu_B^*+RT\ln\frac{c_B}{c^0}$，代入式(4.1.3)并结合式$j_{Bz}=c_Bv_{Bz}$，即得式(4.1.1)。

傅里叶定律

热传导时，热通量正比于温度梯度。可表示为

$$q_z = -\lambda\frac{dT}{dz} \tag{4.1.4}$$

式中，q_z为 z 方向上的热通量，单位为 $J\cdot m^{-2}\cdot s^{-1}$；$dT/dz$ 是 z 方向上的温度梯度，单位为 $K\cdot m^{-1}$；λ 称为热导率，或导热系数，是单位时间、单位温度梯度下通过单位面积传导的热量，单位为 $J\cdot K^{-1}\cdot m^{-1}\cdot s^{-1}$。

牛顿定律

动量传递时，动量通量正比于流速梯度。可表示为

$$p_{zy} = -\eta\frac{dv_y}{dz} \tag{4.1.5}$$

式中，P_{zy}是在垂直于流速方向 y 的 z 方向的动量通量，单位为 $kg\cdot m^{-1}\cdot s^{-2}$或 $N\cdot m^{-2}$，即单位面积的力；dv_y/dz 为垂直于流速 y 的 z 方向的流速梯度，单位为 s^{-1}；η 称为黏度或动力黏度，单位为 $N\cdot m^{-2}\cdot s$ 或 $Pa\cdot s$，它是单位时间、单位流速梯度下，通过平行于流速方向的单位面积传递的动量。牛顿定律也可叙述为：在层流中，液层间的剪切应力正比于液层的流速梯度。

$$\tau_{zy} = \pm\eta\frac{dv_y}{dz} \tag{4.1.6}$$

式中，$\tau_{zy}=F/A$，F 是施加在面积为 A 的层流平面上的力，叫做切力。τ_{zy}叫剪切应力，η 为黏度，dv_y/dz 为垂直于流速方向 y 的 z 方向的流速梯度，式(4.1.6)又叫牛顿黏度公式。

例 1. 在一厚度为 l 的惰性多孔板两边，分别放置浓度为 c_{B0} 和 c_{Bl} 的稀溶液，$c_{B0} > c_{Bl}$，溶质 B 由 c_{B0} 处通过多孔板向 c_{Bl} 处扩散。由于溶液量很大，且一直在均匀搅拌，因此浓度不变，扩散呈恒稳状态。设已知扩散系数为 D，求溶质 B 的物质通量，以及浓度在板内的分布。

解：当扩散处于恒稳状态，浓度在板内分布不随时间而变，在板内任何位置，不会有物质随时间的积累。对于平板来说，通量将不随位置变化，$\mathrm{d}j_{Bz}/\mathrm{d}z = 0$，以费克定律式(4.1.1)$j_{Bz} = -D(\mathrm{d}c_B/\mathrm{d}z)$代入，得

$$-D(\mathrm{d}^2 c_B/\mathrm{d}z^2) = 0 \tag{4.1.7}$$

积分此式两次得 $c_B = a + bz$

边界条件为： $z = 0, c_B = c_{B0}; z = l, c_B = c_{Bl}$。代入上式，得

$$a = c_{B0}, b = (c_{Bl} - c_{B0})/l$$

回代后得浓度在板内分布为 $c_B = c_{B0} + (c_{Bl} - c_{B0})z/l$

可见为线性分布，由此分布可得 $\mathrm{d}c_B/\mathrm{d}z = (c_{Bl} - c_{B0})/l$

代入式(4.1.1)，得 B 的物质通量为 $j_B = -D(c_{Bl} - c_{B0})/l$。

(4) 两组分系统的扩散系数

对于一般混合物或溶液，B 与 A 的扩散都应该考虑，这是由于 B 与 A 的扩散速率常常是不一样的。在某一截面上，B 的通量 j_B 与 A 的通量 j_A 不能互相抵消，因而可能形成整体的运动，即流体的宏观流动，或称对流。为了将真正的分子扩散与这种宏观流动区别开来，就必须为扩散选择参照系，其目的是使 B 和 A 相对于参照系的通量之和为零。

例如以 B 和 A 的总通量作为参照系，校正后 B 和 A 的相对通量 j_B^* 和 j_A^* 分别为

$$j_B^* = j_B - (j_A + j_B)\frac{c_B}{c} \tag{4.1.8}$$

$$j_A^* = j_A - (j_A + j_B)\frac{c_A}{c} \tag{4.1.9}$$

式中，c 为总浓度，$c = c_A + c_B$。式右第二项总通量$(j_A + j_B)$分别乘以 c_B 和 c_A/c，即参照系对 B 和 A 的分别贡献。将式(4.1.8)、(4.1.9)加和，可得

$$j_B^* + j_A^* = 0 \tag{4.1.10}$$

如设总浓度 c 不变，$c_B = cy_B, c_A = cy_A, y_B、y_A$ 为 B 和 A 的摩尔分数，对 B 和 A 按相对通量写出费克定律，按式(4.1.1)

$$j_{Bz}^* = -D_{BA}\frac{\mathrm{d}c_B}{\mathrm{d}z} = -D_{BA}c\frac{\mathrm{d}y_B}{\mathrm{d}z} \tag{4.1.11}$$

$$j_{Az}^* = -D_{AB}\frac{\mathrm{d}c_A}{\mathrm{d}z} = -D_{AB}c\frac{\mathrm{d}y_A}{\mathrm{d}z} \tag{4.1.12}$$

由于 $y_A + y_B = 1, \mathrm{d}y_B/\mathrm{d}z = -\mathrm{d}y_A/\mathrm{d}z$，将式(4.1.11)、(4.1.12)代入式(4.1.10)，

$$D_{BA} = D_{AB} \tag{4.1.13}$$

说明选择了合适的参照系消除了宏观流动的影响后，在二元体系 A－B 中，B 和 A 的扩散系数相同。以上选择适用于低压下气体的扩散。

(5) 非恒稳态传递过程——费克第二定律

费克定律、傅里叶定律和牛顿定律都只适用于恒稳态传递过程。恒稳态传递过程的主要特征是:浓度、温度或流速的分布不随时间变化,在传递的任何位置上,不会有物质、能量或动量随时间的积累,或者说,浓度梯度、温度梯度或流速梯度都是常数。

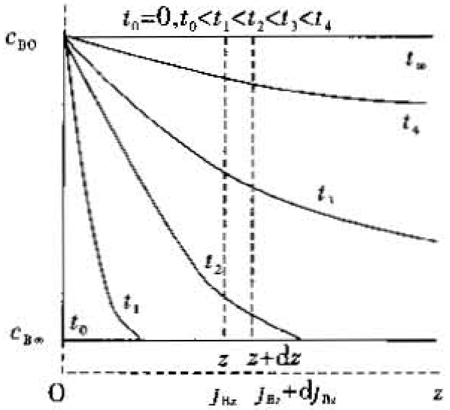


图 4.1.3 非恒稳态扩散

实际发生的过程多是非恒稳态过程,传递中浓度、温度或流速的分布不断随时间变化。如果时间足够长,将趋于平衡,这时梯度处处为零,传递中止。

以扩散为例。费克定律只适用于浓度梯度不变的情况,实际上在扩散过程中浓度梯度是变化的。设有一个半无限的平板型膜,一边保持恒定的浓度 c_{B0},另一面延伸至无穷,参见图 4.1.3。在时间为零时,膜内初始浓度均为 $c_{B\infty}$(可为零),浓度分布是一个阶梯分布。随时间延长,膜内浓度逐渐增加,分布曲线逐渐上移。时间为无穷时,在有限区间内分布趋近水平,浓度趋近 c_{B0},但无穷远处浓度仍为 $c_{B\infty}$。现按距离为 z、厚度为 dz 的微元体积 $A_s dz$ 进行物料衡算,A_s 为平板膜的面积。在 dt 时间内:B 的浓度由 c_B 变为 $c_B + dc_B$,流入、流出的物质通量分别为 j_{Bz} 和 $j_{Bz} + dj_{Bz}$。对该微元在 dt 时间的流入、流出和积累的 B 物质进行衡算,得

流入:$A_S j_{Bz} dt$;流出:$A_S(j_{Bz} + dj_{Bz})dt$;积累:$A_S dz dc_B$

$$流入 - 流出 = 积累 \tag{4.1.14}$$

$$A_S j_{Bz} dt - A_S(j_{Bz} + dj_{Bz})dt = A_S dz dc_B \tag{4.1.15}$$

整理得

$$\frac{\partial c_B}{\partial t} = -\frac{\partial j_{Bz}}{\partial z} \tag{4.1.16}$$

以费克定律式(4.1.1)$j_{Bz} = -D_{BA}(dc_B/dz)$代入,得

$$\frac{\partial c_B}{\partial t} = D_{BA}\frac{\partial^2 c_B}{\partial z^2} \tag{4.1.17}$$

这一式子通常称为费克第二定律,相应地将式(4.1.1)称为费克第一定律。对式(4.1.17)求解(省去 D 的下标),可得通量随距离的变化

$$j_{Bz}(t) = D\left(\frac{\partial c_B}{\partial z}\right)_t = \sqrt{\frac{D}{\pi t}}e^{-z^2/(4Dt)}(c_{B0} - c_{B\infty}) \tag{4.1.18}$$

在边界处的通量,以 $z = 0$ 代入,

$$j_{B,z=0}(t) = \sqrt{\frac{D}{\pi t}}(c_{B0} - c_{B\infty}) \tag{4.21.19}$$

脉冲的衰减：这是一类很有实际意义的非恒稳态扩散问题。例如在色谱中某瞬间注入样品后，产生一个脉冲，而随着时间的推移，这一脉冲逐渐衰减而弥散。又如某地有一污染源（如烟囱），随着风向污染物质逐渐扩散。这一类问题同样可借费克第二定律来处理，最后得浓度随距离和时间的变化：

$$c_{B,z}(t) = \frac{n_B}{A_S\sqrt{4\pi Dt}} e^{-z^2/(4Dt)} \tag{4.1.20}$$

式中，A_S 为 xy 平面的面积 n_B 是扩散物质总量。式(4.1.20)中表示的 t 时刻浓度随 z 的分布实际上是一个高斯正态分布。

对热传导和动量传递也类似。例如非恒稳态热传导有

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \frac{M}{\rho C_m}\lambda\frac{\partial^2 T}{\partial z^2} \tag{4.1.21}$$

式中，M, ρ, C_m 分别是摩尔质量，密度（质量/体积）和摩尔热容。

（6）布朗运动

悬浮在液体或气体中直径为微米级的颗粒永不停止的无规则运动称为布朗运动，它是由于颗粒受到来自各方的液体或气体分子的撞击而引起的，后者一直在进行着杂乱无章的热运动，颗粒的运动也是热运动。热运动不需要消耗能量，是系统中粒子固有的性质。粒子的这种热运动，在微观上表现为布朗运动，在宏观上表现为扩散。

爱因斯坦 - 斯莫鲁霍夫斯基方程

爱因斯坦利用统计的观点导出了布朗运动的公式，定量地描述了布朗运动的平均位移与时间的关系

$$\langle z^2 \rangle = 2Dt \tag{4.1.22}$$

式中，$\langle z^2 \rangle$ 是均方位移，即 z^2 的平均值；D 是扩散系数。此式是由爱因斯坦于 1905 年和斯莫鲁霍夫斯基（Smoluchowski Mvon）于 1906 年分别独立得出的，即爱—斯方程。该式的重要应用是可以通过实验求扩散系数 D，扩散系数是物质的特性。

斯托克斯 - 爱因斯坦方程

根据式(4.1.3)，$v_{B,z} = -(D_{BA}/RT)\mathrm{d}\mu_B/\mathrm{d}z$，式中 $v_{B,z}$ 为 B 物质在 z 方向扩散的线速度。另一方面，按力学原理，颗粒作匀速运动时，推动力应等于摩擦阻力：

$$-\frac{\mathrm{d}\mu_B}{\mathrm{d}z} = Lf \tag{4.1.23}$$

式中，L 为阿伏伽德罗常数；f 为作用于一个颗粒上的摩擦力，它与运动速度成正比。

$$f = Fv \tag{4.1.24}$$

F 称为阻力系数。按斯托克斯（Stokes G G）定律，阻力系数可由介质粘度 η 和颗粒半径 r 按下式计算：

$$F = 6\pi\eta r \tag{4.1.25}$$

将式(4.1.23)、(4.1.24)、(4.1.25)代入式(4.1.3)得（略去下标）

$$D = \frac{RT}{6\pi\eta rL} \tag{4.1.26}$$

式(4.1.26)称为斯托克斯 - 爱因斯坦方程。以式(4.1.22)代入，得

$$\langle z^2 \rangle = \frac{tRT}{3\pi\eta rL} \tag{4.1.27}$$

利用此式可由布朗运动的均方位移求得颗粒半径,或已知颗粒半径求得阿伏伽德罗常数。

(7) 热扩散和达福尔效应

热扩散

即由温度梯度引起的物质传递现象。1859 年,路德维希(Ludwig C)在一盛有 NaCl 的量筒上部加热,在量筒上下造成温差,结果发现开始时是浓度均匀的水溶液,后来逐渐底部浓度高于顶部。1879 年索莱(Soret C)做了更完全的实验测定。这种由温差引起的热扩散现象以后被称为索莱效应。实验说明,温度梯度也能引起物质传递。

当存在热扩散时,即存在温度梯度时,物质通量 j_{Bz} 应由费克定律和热扩散贡献两部分构成,费克定律采用式(4.1.11)、(4.1.12),因为这时通常有两种以上的物质。对于 B 物质,可写出

$$j_{Bz}^* = D_{BA}c\left(-\frac{dy_B}{dz} - \frac{k_T dT}{T dz}\right) \tag{4.1.28}$$

式右第一项为费克定律的贡献,即式(4.1.11);第二项为热扩散的贡献,其中 k_T 称为热扩散比,也称索莱系数,它可表达为

$$k_T = \alpha_T y_A y_B (\text{或 } \alpha_T x_A x_B) \tag{4.1.29}$$

式中,α_T 称为热扩散因子。k_T或 α_T度量热扩散的强弱。当 $\alpha_T < 0$,B 物质由冷区向热区(热)扩散;当 $\alpha_T > 0$,B 物质由热区向冷区热扩散。乘以 $y_A y_B$或 $x_A x_B$ 表明,当混合物或溶液浓度很稀,接近纯 A 或纯 B,热扩散可略;当 A 和 B 的数量对等时,热扩散最强。另外还使用热扩散系数的术语,符号用 D_T,定义为

$$D_T = k_T D \tag{4.1.30}$$

D_T与 D 的量纲相同,k_T和 α_T则是量纲为 1 的变量。

达福尔效应

即由浓度梯度引起的热量传递现象,它与热扩散现象正好相反。它是 1872 年由达福尔(Dufour L)发现的。与热扩散系数类似,当存在浓度梯度时,热通量也有两部分构成:一是傅里叶定律的贡献,正比于温度梯度;二是达福尔效应,正比于浓度梯度。

4.2 非平衡态热力学

将平衡态热力学中状态函数的概念引入非平衡态热力学,必须引入两个基本假定。在此基础上,得到了非平衡态热力学的基本方程,即离散系统和连续系统的熵产生率表达式。它们将熵产生也就是不可逆程度与实际的传递现象的通量以及化学反应的速率联系起来,形成了非平衡态热力学的基本框架。当引入广义推动力和广义通量之后,非平衡态热力学的基本方程变得十分简洁。它的地位相当于经典热力学的四个基本关系式。线性唯象关系式和昂萨格倒易关系式是非平衡态热力学的两个基本定理。昂萨格倒易关系是非平衡态热力学的关键内容,是该学科近代发展的基石。正是有了这种普遍关系,使非平衡态热力学得到重要的实际应用。它的地位相当于经典热力学中的麦克斯韦关系式,可

由一种宏观性质推测另一种宏观性质，这也正是热力学的精髓，并由此获得了非平衡态热力学对传递现象的具体应用。学习非平衡态热力学的关键就是，要从框架结构上把握它。具体地说，就是要抓住非平衡态热力学的基本假定、基本方程、基本定理及其对传递现象的应用等核心内容。

1. 非平衡态热力学基本假定

扩散、热传导和动量传递，以及实际进行的化学反应，都是典型的不可逆过程，其状态随时间而改变，其方向总是从非平衡态趋向平衡态。为了衡量不可逆程度，根据克劳休斯不等式 $dS - \delta Q/T_{外} \geqslant 0$，定义不可逆程度为

$$dS - \delta Q/T_{外} \tag{4.2.1}$$

或

$$T_{外} dS - \delta Q \tag{4.2.2}$$

显然，当 $dS - \delta Q/T_{外} > 0$，系统即处于非平衡态；$dS - \delta Q/T_{外}$ 偏离零越远，不可逆程度越大。热力学研究的是平衡态，所有的热力学函数如 U, H, S, A 和 G，以至 T, p 等都是状态函数，只有定态下才有定值。对于一个正在变化的体系，是无所谓状态和状态函数的。为了将状态函数的概念应用于非平衡态，必须引入两个基本假定。

(1) 局部平衡假定

当系统的温度、压力和组成不均匀，处于非平衡态，将发生传递过程。我们可将整个系统划分为许多子系统，它们的范围足够小，以致可以认为其中的温度、压力和组成是均匀的；但也不能过小，达到分子尺度，以致不能应用宏观方法处理。局部平衡假定假设每一个子系统均处于平衡态，而子系统之间则并未达到平衡，整个系统仍处于非平衡态。我们可以为每一个子系统严格定义热力学函数，研究它的不可逆程度，整个系统的不可逆程度则为所有子系统的不可逆程度之和。根据子系统的划分方法，可区别两种系统：

离散系统　系统由有限数目的子系统所构成，子系统间各种性质呈不连续变化。

连续系统　子系统已小到可以作为微元处理，各种性质在空间中呈连续变化。但这种微元仍比分子尺度大得多，仍可应用宏观方法进行研究（设想系统中有 1 mol 液态 H_2O，体积约为 $2\times10^{-5}\ m^3$，则将它划分为 2×10^{13} 个子系统，每一个子系统的体积约为 $1\times10^{-18}\ m^3$，边长约为 1×10^{-6} m，即达到微米级，已经很微小可以作为连续系统了。然而每一个子系统仍约有 $6\times10^{23}/2\times10^{13} = 3\times10^{10}$ 个分子）。

(2) 不完全平衡假定

不完全平衡假定也叫做亚稳平衡假定。许多情况下系统的温度、压力和组成是均匀的，但由于过冷、过热、过饱和或偏离化学平衡，处于亚稳状态。亚稳状态相对于稳定的平衡态来说，是一种非平衡态，但可看做是一种不完全的平衡态。由于系统是均匀的，仍可按平衡态的方法来定义所有的热力学性质。

2. 非平衡态热力学的基本方程

(1) 基本概念——熵流和熵产生

按不可逆程度的定义式，$dS - \delta Q/T_{外} \geqslant 0$，如 $T_{外} = T$，可以写出

$$dS - \frac{\delta Q}{T} \geqslant 0 \tag{4.2.3}$$

式中，dS 为系统的熵变；此时 T 为体系本身的温度，它可分解为两部分，即熵流和熵产生。

熵流　体系与环境进行热交换而失去或得到的熵，符号用 d_eS 表示，定义为

$$d_eS \overset{\text{def}}{=\!=} \frac{\delta Q}{T} \tag{4.2.4}$$

式中，δQ 为系统与环境交换的热量。设环境是一个温度为 T 的无限大的热源，其熵变为 $-\delta Q/T$，因此 $d_eS = -dS_{环境}$ 可理解为环境流向系统的熵，即熵流。

熵流率　单位时间内的熵流，用 d_eS/dt 表示。

熵产生　由于体系内部进行的不可逆过程而增加的熵，用符号 d_iS 表示，定义为总熵变减去熵流

$$d_iS \overset{\text{def}}{=\!=} dS - d_eS \tag{4.2.5}$$

将式(4.2.4)代入得

$$d_iS \overset{\text{def}}{=\!=} dS - \frac{\delta Q}{T} \tag{4.2.6}$$

可见，熵产生就是当 $T = T_{环}$ 时的不可逆程度。由于不可逆程度总是大于零，因此不可逆过程总是伴随着正的熵产生，

$$d_iS \geqslant 0 \tag{4.2.5}$$

熵产生率　单位时间内的熵产生，用符号 d_iS/dt 表示。

(2)不可逆过程的熵产生率——非平衡态热力学的基本方程

离散系统的熵产生率

设有一系统分为两个子系统 1 和 2。系统作为整体是封闭的，和环境间只有能量交换(热和功)，没有物质进出；子系统之间则是开放的，有物质与能量的传递，参见图 4.2.1。

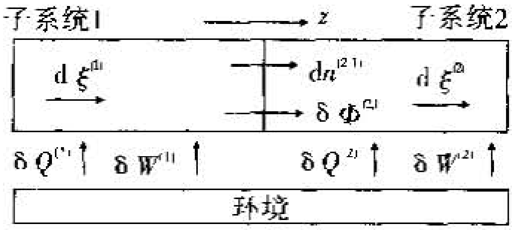


图 4.2.1　离散系统的不可逆过程

对于第一个子系统，热力学第一定律给出：

$$dU^{(1)} = \delta Q^{(1)} - p^{(1)}dV^{(1)} + \delta\Phi^{(1,2)} \tag{4.2.6}$$

式中，$\delta Q^{(1)}$ 和 $-p^{(1)}dV^{(1)} = \delta W^{(1)}$ 分别是系统 1 与环境间的热和功的交换。$\delta\Phi^{(1,2)}$ 则是子系统 1 与 2 之间的能量传递，它包括热量传递即热传导，也包括由于物质传递即扩散所伴随的能量变化(热力学能的变化，和对应于 pV 变化的功)。又按热力学基本方程式，有

$$dU^{(1)} = T^{(1)}dS^{(1)} - p^{(1)}dV^{(1)} + \sum_B \mu_B^{(1)}dn_B^{(1)} \tag{4.2.7}$$

式中，$\sum_B \mu_B^{(1)}dn_B^{(1)}$ 可分解为两部分：

$$\sum_B \mu_B^{(1)}dn_B^{(1)} = \sum_B \mu_B^{(1)}dn_B^{(1,2)} + \sum \nu_B^{(1)}\mu_B^{(1)}d\xi^{(1)}$$

$$= \sum_B \mu_B^{(1)} dn_B^{(1,2)} - A^{(1)} d\xi^{(1)} \tag{4.2.8}$$

其中第一部分是子系统 1 与 2 之间的物质传递的贡献，$dn_B^{(1,2)}$ 是子系统 1 与 2 之间 B 物质的传递；第二部分则是系统 1 中的化学反应的贡献，$A = -\sum \nu_B \mu_B$ 是亲和势，ξ 是反应进度。联合式(4.2.6)、(4.2.7)，消去 $dU^{(1)}$，并以式(4.2.8)代入，得子系统 1 的熵变，

$$dS^{(1)} = \frac{\delta Q^{(1)}}{T^{(1)}} + \frac{\delta \Phi^{(1,2)}}{T^{(1)}} - \frac{1}{T^{(1)}} \sum_B \mu_B^{(1)} dn_B^{(1,2)} + \frac{1}{T^{(1)}} A^{(1)} d\xi^{(1)} \tag{4.2.9}$$

式右第一项即为子系统 1 的熵流，其余各项则为熵产生。

对于第二个子系统，可以相应地写出：

$$dS^{(2)} = \frac{\delta Q^{(2)}}{T^{(2)}} + \frac{\delta \Phi^{(2,1)}}{T^{(2)}} - \frac{1}{T^{(2)}} \sum_B \mu_B^{(2)} dn_B^{(2,1)} + \frac{1}{T^{(2)}} A^{(2)} d\xi^{(2)} \tag{4.2.10}$$

其中，

$$\delta \Phi^{(2,1)} = -\delta \Phi^{(1,2)}, dn_B^{(2,1)} = -dn_B^{(1,2)} \tag{4.2.11}$$

现在可以为系统写出总熵变、熵流率和熵产生率：

$$dS = dS^{(1)} + dS^{(2)} \tag{4.2.12}$$

$$\frac{d_e S}{dt} = \frac{1}{T^{(1)}} \cdot \frac{\delta Q^{(1)}}{dt} + \frac{\delta Q^{(2)}}{T^{(2)} dt} \tag{4.2.13}$$

$$\frac{d_i S}{dt} = \left(\frac{1}{T^{(2)}} - \frac{1}{T^{(1)}}\right) \frac{\delta \Phi^{(2,1)}}{dt} - \sum_B \left(\frac{\mu_B^{(2)}}{T^{(2)}} - \frac{\mu_B^{(1)}}{T^{(1)}}\right) \frac{dn_B^{(2,1)}}{dt} + \frac{A^{(1)} d\xi^{(1)}}{T^{(1)} dt} + \frac{A^{(2)} d\xi^{(2)}}{T^{(2)} dt} \tag{4.2.14}$$

由式可见，熵产生率有三部分贡献：式(4.2.14)右第一项是子系统 1 和 2 间能量传递的贡献，第二项是子系统 1 和 2 间物质传递的贡献，第三、四项则是子系统 1 和 2 中化学反应的贡献。

连续系统的熵产生率

设想图 4.2.1 所示的两个子系统小到可作为一个微元，并且为简单计只考虑 z 方向的传递，该微元在 z 方向的尺度为 dz，面积为 A_s。这时，在 dz 距离上，式(4.2.14)中的$[1/T^{(2)} - 1/T^{(1)}]$应为 $d(1/T)$，$[\mu_B^{(2)}/T^{(2)} - \mu^{(1)}/T^{(1)}]$应为 $d(\mu_B/T)$，化学反应的两项只要写一项即可。

单位体积的熵产生率

为得到 σ，相应地式(4.2.14)右方应除以微元体积 $A_s dz$，即

$$\sigma = \frac{d(1/T)}{dz} \cdot \frac{1}{A} \frac{\delta \Phi}{dt} - \sum_B \frac{d(\mu_B/T)}{dz} \cdot \frac{1}{A_s} \frac{dn_B^{(A)}}{dt} + \frac{A}{T} \cdot \frac{d\xi_V}{dt} \tag{4.2.15}$$

式中，$dn_B^{(A)}$ 加以上标(A)，专指通过面积 A_s 的物质 B 的传递，以排除由于化学反应而引起的变化；ξ 指单位体积的反应进度。下面定义：

能量通量　单位时间通过单位面积的能量，符号用 j_Φ，定义

$$j_\Phi \overset{\text{def}}{=\!=} \frac{1}{A_s} \cdot \frac{\delta \Phi}{dt} \tag{4.2.16}$$

物质通量　单位时间通过单位面积的物质的数量，符号用 j_B，定义

$$j_B \overset{\text{def}}{=\!=} \frac{1}{A_s} \cdot \frac{dn_B^{(A)}}{dt} \tag{4.2.17}$$

反应速率　单位时间单位体积中反应进度的变化，符号用 v，定义

$$v \xlongequal{\text{def}} \frac{1}{V} \cdot \frac{\mathrm{d}\xi}{\mathrm{d}t} = \frac{\mathrm{d}\xi_V}{\mathrm{d}t} \tag{4.2.18}$$

三者单位分别为 $\mathrm{J \cdot m^{-2} \cdot s^{-1}}$，$\mathrm{mol \cdot m^{-2} \cdot s^{-1}}$ 和 $\mathrm{mol \cdot m^{-3} \cdot s^{-1}}$。式(4.1.15)可重写为

$$\sigma = \frac{\mathrm{d}(1/T)}{\mathrm{d}z} j_\phi - \sum_B \frac{\mathrm{d}(\mu_B/T)}{\mathrm{d}z} j_B + \frac{A}{T} v \tag{4.2.19}$$

此式即为连续系统中熵产生率的表达式，式右三项分别是能量传递、物质传递和化学反应的贡献。

式(4.2.19)并不是熵产生的惟一表达式，还有其他形式。按全微分理论，对于某状态函数 X，有下列关系式

$$\mathrm{d}X = (\mathrm{d}X)_T + \left(\frac{\partial X}{\partial T}\right)\mathrm{d}T \tag{4.2.20}$$

对于式(4.1.19)中的 $\mathrm{d}(\mu_B/T)$，可写出

$$\mathrm{d}\frac{\mu_B}{T} = \frac{(\mathrm{d}\mu_B)_T}{T} + \left[\frac{\partial(\mu_B/T)}{\partial T}\right]_{p,x} \mathrm{d}T \tag{4.2.21}$$

按 $[\partial(G/T)\partial T]_p = -H/T^2$，有 $[\partial(\mu_B/T)/\partial T]_{p,x} = -H_B/T^2$，$H_B$ 是 B 的偏摩尔焓。代入式(4.2.21)，得

$$\mathrm{d}\frac{\mu_B}{T} = \frac{(\mathrm{d}\mu_B)_T}{T} + \frac{H_B}{T^2}\mathrm{d}T \tag{4.2.22}$$

代入式(4.1.19)，得又一种形式的单位体积的熵产生率：

$$\begin{aligned}\sigma &= -\frac{1}{T^2}\frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}z} j_\phi - \sum \left[\frac{1}{T}\frac{(\mathrm{d}\mu_B)_T}{\mathrm{d}z} - \frac{H_B \mathrm{d}T}{T^2 \mathrm{d}z} j_B + \frac{A}{T} v\right] \\ &= -\frac{1}{T^2}\frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}z} q - \sum_B \frac{1}{T}\frac{(\mathrm{d}\mu_B)_T}{\mathrm{d}z} j_B + \frac{A}{T} v\end{aligned} \tag{4.2.23}$$

式中

$$q = j_\phi - \sum_B H_B j_B \tag{4.2.24}$$

即热通量。前已述及，j_ϕ 是能量通量，它包括微元中的热量传递，也包括由于微元中的物质传递伴随的能量变化。后者应由两部分构成：一是物质传递带来的热力学能 U 的变化，二是对应于物质传递时 pV 变化的功。式中 $\sum_B H_B j_B$ 是由于物质传递时伴随着的焓变，$\Delta H = \Delta U + \Delta pV$，正是后者的体现。因此从 j_ϕ 中扣除 $\sum_B H_B j_B$，正是由温差和化学势差所产生的总的热量传递。式(4.2.23)是又一种形式的熵产生率表达式，它与传递现象更容易取得联系。

由式(4.2.14)表示的离散系统熵产生率，和由式(4.2.19)、(4.2.23)所表示的连续系统熵产生率，是不可逆过程热力学的基本方程，它将熵产生也就是不可逆过程与实际的传递现象的通量以及化学反应的速率联系起来，它们形成了不可逆过程热力学的框架。

4.3 非平衡态热力学的基本定理——线性唯象关系和昂色格倒易关系

1. 广义推动力和广义通量

由式(4.2.14)，式(4.2.19)和式(4.2.23)所示的基本方程可见，熵产生率均可表达为一种推动力与相应通量的乘积。例如能量传递为$[1/T^{(2)}-1/T^{(1)}]$与$\delta\Phi^{(2,1)}/\mathrm{d}t$的乘积，或$\mathrm{d}(1/T)\mathrm{d}z$与$J_\phi$的乘积，或$\mathrm{d}(1/T)/\mathrm{d}z$与$q$的乘积等；物质传递为$-[\mu_B^{(2)}/T^{(2)}-\mu_B^{(1)}/T^{(1)}]$与$\mathrm{d}n_B^{(2,1)}/\mathrm{d}t$的乘积，或$-\mathrm{d}(\mu_{B/1}/\mathrm{d}z)$与$J_B$的乘积，或$-(1/T)(\mathrm{d}\mu_B)_T/\mathrm{d}z$与$J_B$的乘积等。现以$X_k$表示$k$第种广义推动力，$J_k$为相应的广义通量，熵产生率可用以下通式表示：

$$\mathrm{d}_iS/\mathrm{d}t(\text{或}\ \sigma)=\sum_K J_kX_k\geqslant 0 \tag{4.3.1}$$

力和通量的选择有一定的任意性，式(4.2.19)、式(4.2.23)就一个例子。原则上总可以选择一组新的推动力X_k^+，它们是原来一组推动力X_k的线性组合，相应地就有一组新的通量J_k^+。熵产生率则是客观的，并不因推动力和通量的选择而变，因此有

$$\sum_K J_kX_k=\sum_k J_k^+X_k^+ \tag{4.3.2}$$

参照系在计算通量时可以任意选择。例如两组分系统的扩散将B与A的总通量选择为参照系。这时熵产生率不变，方程则可简化。

2. 线性唯象关系

当系统达到平衡时，所有推动力均消失，所有通量都变为零，因此自然地假设，至少在接近平衡时，通量与推动力间呈线性关系，它相当于泰勒级数展开并取线性项。费克定律、傅里叶定律和牛顿定律，都符合这一线性假设。对于化学反应，则仅在离平衡不远时，才能近似认为是线性的，离平衡较远时出现显著的非线性。如果符合线性假设，热力学方法将给出有关那些线性系数间的普遍规律。

线性唯象关系　所谓线性关系并不是简单地说只有对应的推动力才对通量有线性的影响。唯象地说，所有其他的推动力都以线性的形式影响着这一通量，这就是线性唯象关系，是非平衡态热力学的一个基本定理。例如有n对广义推动力和广义通量，线性唯象关系给出

$$\begin{aligned}J_1&=L_{11}X_1+L_{12}X_2+\cdots+L_{1n}X_n\\J_2&=L_{21}X_1+L_{22}X_2+\cdots+L_{2n}X_n\\&\ \ \vdots\qquad\quad\vdots\qquad\qquad\vdots\qquad\quad\vdots\\J_n&=L_{n1}X_1+L_{n2}X_2+\cdots+L_{nn}X_n\end{aligned} \tag{4.3.3}$$

式中，L_{ij}称为唯象系数。其中L_{ii}反映相对应的推动力对通量的直接影响，如扩散系数、热导率、黏度等，它们恒为正值；L_{ij}则代表第j种推动力对第i种通量的相关影响。例如温度梯度可以影响扩散，即热扩散；又如浓度梯度可以影响热传导，即达福尔效应。L_{ij}可正可负。

唯象系数间受到热力学关系的限制。设有两种推动力，式(4.3.1)为

$$\frac{d_iS}{dt}(\text{或}\ \sigma) = J_1X_1 + J_2X_2 \geqslant 0 \tag{4.3.4}$$

以式(4.3.3) $J_1 = L_{11}X_1 + L_{12}X_2$ 和 $J_2 = L_{21}X_1 + L_{22}X_2$ 代入

$$\frac{d_iS}{dt} = L_{11}X_1^2 + (L_{12} + L_{21})X_1X_2 + L_{22}X_2^2 \geqslant 0 \tag{4.3.5}$$

这是一个二次式，它是正定(即≥0)的充分必要条件除 $L_{11} > 0$ 和 $L_{22} > 0$ 外，还有

$$(L_{12} + L_{21})^2 < 4L_{11}L_{22} \tag{4.3.6}$$

线性唯象关系是独立于热力学之外的一种假设，或一种模型。

3. 昂色格倒易关系

在上述唯象关系的基础上，昂色格于1931年引入一个倒易关系，

$$L_{ij} = L_{ji} \tag{4.3.7}$$

这是又一个基本定理，可由涨落理论和微观可逆性加以证明。倒易关系表明，当通量 J_i 受到推动力 X_j 影响时，通量 J_j 也以同样的唯象系数受到推动力 X_i 的影响。这个关系当线性唯象关系成立时带有普遍性，与系统的本性无关，与推动力的本性无关。

昂色格倒易关系是不可逆过程热力学的关键内容，是该学科近代发展的基石。正是有了这种普遍关系，使不可逆过程热力学得到重要的实际应用。

4. 非平衡态热力学对传递现象的应用

非平衡态热力学在研究不同过程的相关或耦合时，具有突出的优越性。这不仅表现在那些基本方程如式(4.2.14)、(4.2.19)和式(4.2.23)，它们将熵产生率与物质传递、热传导和化学反应的关系(也可包括动量传递以及在外场作用下的传递)，统一地组织在一个方程中，形成一个完整的框架。另一方面，由于引入线性唯象关系和倒易关系，可以得到不同不可逆过程性质间的普遍关系。

设在一个两组分系统中有物质传递和能量传递同时存在。按式(4.2.23)，可写出单位体积的熵产生率：

$$\sigma = -\frac{1}{T^2}\frac{dT}{dz}q - \frac{1}{T}\frac{(d\mu_B)_T}{dz}j_{Bz} - \frac{1}{T}\frac{(d\mu_A)_T}{dz}j_{Az} \tag{4.3.8}$$

其中，dT/dz 和 $d\mu/dz$ 分别是温度梯度和化学势梯度；q 和 j 分别是热通量和物质通量。前已述及，上式并不因选择不同参照系而改变熵产生率。对于两组分系统的扩散，在选择 B 和 A 的总通量为参照系时，$j_A^* + j_B^* = 0$。代入式(4.3.8)，略去上标 *，得

$$\sigma = -\frac{1}{T^2}\frac{dT}{dz}q - \frac{1}{T}\frac{(d\mu_B - d\mu_A)_T}{dz}j_{Bz} \tag{4.3.9}$$

另一方面，$d\mu_B$ 和 $d\mu_A$ 之间也不是互相独立的，它们按吉布斯－杜亥姆方程互相联系，按式 $n_Ad\mu_A + n_Bd\mu_B = 0$，代入式(4.3.9)，得

$$\begin{aligned}\sigma &= -\frac{1}{T^2}\frac{dT}{dz}q - \frac{1}{T}\left(1 + \frac{n_B}{n_A}\right)\frac{(d\mu_B)_T}{dz}j_{Bz} \\ &= -\frac{1}{T^2}\frac{dT}{dz}q - \frac{1}{Tx_A}\frac{(d\mu_B)_T}{dz}j_{Bz}\end{aligned} \tag{4.3.10}$$

式中，$x_A = n_A/(n_A + n_B)$。如该两组分系统是B在A中的稀溶液，可近似看做理想稀溶

液，按式 $\mu_B = \mu_{B*} + RT\ln(c_B/c^0)$，

$$(\mathrm{d}\mu_B)_T = \frac{RT}{c_B}\mathrm{d}c_B \tag{4.3.11}$$

代入式(4.3.10)，并利用 $c_B = cx_B$，得

$$\sigma = -\frac{1}{T^2}\frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}z}q - \frac{R}{cx_Ax_B}\frac{\mathrm{d}c_B}{\mathrm{d}z}j_{Bz} \tag{4.3.12}$$

将式(4.3.12)和式(4.3.4)比较，可知对这一系统，推动力与通量是分别为

$$X_q = -\frac{1}{T^2}\frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}z}, \qquad j_q = q \tag{4.3.13}$$

$$X_B = \frac{R}{cx_Ax_B}\frac{\mathrm{d}c_B}{\mathrm{d}z}, \qquad J_B = j_{B,z} \tag{4.3.14}$$

应用线性唯象关系式(4.3.3)，可以写出

$$q = -\frac{L_{qq}\mathrm{d}T}{T^2\mathrm{d}z} - \frac{L_{qB}R\mathrm{d}c_B}{cx_Ax_B\mathrm{d}z} \tag{4.3.15}$$

$$j_{Bz} = -\frac{L_{Bq}\mathrm{d}T}{T^2\mathrm{d}z} - \frac{L_{BB}R\mathrm{d}c_B}{cx_Ax_B\mathrm{d}z} \tag{4.3.16}$$

这两个式子具有明确的物理意义。式(4.3.15)是热通量的表达式，它由两项构成：第一项即温度梯度的贡献；第二项是由浓度梯度引起的热量传递。式(4.3.16)是 B 的物质通量的表达式，它也由两项构成：第一项是由于温度梯度而引起的物质传递；第二项则为浓度梯度的贡献。代替式(4.3.15)，式(4.3.16)中的四个唯象系数，定义

热导率 $$\lambda \stackrel{\text{def}}{=\!=} \frac{L_{qq}}{T^2} \tag{4.3.17}$$

达福尔系数 $$\lambda_c \stackrel{\text{def}}{=\!=} \frac{L_{qB}}{cT} \tag{4.3.18}$$

热扩散系数 $$D_T \stackrel{\text{def}}{=\!=} \frac{L_{Bq}}{cT} \tag{4.3.19}$$

扩散系数 $$D_{BA} \stackrel{\text{def}}{=\!=} \frac{L_{BB}R}{cx_Ax_B} \tag{4.3.20}$$

代入式(4.3.15)和式(4.3.16)，得

$$q = -\lambda\frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}z} - \frac{\lambda_c RT\mathrm{d}c_B}{x_Ax_B\mathrm{d}z} \tag{4.3.21}$$

$$J_{Bz} = -\frac{D_T c\mathrm{d}T}{T\ \mathrm{d}z} - D_{BA}\frac{\mathrm{d}c_B}{\mathrm{d}z} \tag{4.3.22}$$

式(4.3.21)右边第一项即傅里叶定律式(4.1.4)，第二项为达福尔效应；式(4.3.22)右边第一项为热扩散，第二项即费克定律式(4.1.1)。

如应用昂色格倒易关系式(4.3.7)，可知

$$L_{qB} = L_{Bq} \tag{4.3.23}$$

代入式(4.3.18)、(4.3.19)，可得

$$\lambda_c = D_T \tag{4.3.24}$$

达福尔系数与热扩散系数相等。这就表明，如果实验测得由温度梯度引起的物质传递，因而得到热扩散系数后，就不必要再做由浓度引起的热量传递的实验。这种宏观性质间的普遍联系，由一种宏观性质可推测另一种宏观性质，正是热力学的精髓。此外，应用式(4.3.6)，可得

$$L_{qB} < \sqrt{L_{qq} L_{BB}} \tag{4.3.25}$$

以式(4.3.17)、(4.3.15)、(4.3.20)代入，得

$$D_T < \sqrt{\lambda D_{BA} \frac{x_A x_B}{cR}} \tag{4.3.26}$$

此式可用来检查实验测定的 D_T、λ、D_{BA} 的可靠性。

4.4 敞开体系的热力学第二定律

经典热力学研究的是体系的各种平衡性质之间的关系，研究反应的热效应、相平衡、化学平衡和电化学平衡等既很成功，又颇有效，它的结论十分可靠，是许多科学技术的基础。

经典热力学研究的是体系与环境不发生物质交换的封闭体系。即使对于多相体系，相与相之间可以有物质的交流，但考虑问题的方法仍是把整个体系当成是封闭的。因此它的结论虽然具有普遍性，但不能解释生物体系发生的一些实际过程。生物体系只有在非平衡的条件下，通过与外界环境间的物质和能量交换，才得以维持其生命。平衡则意味着生命的终结。

从热力学的观点就有序无序而论，可把体系分为两类：一类是体系不需要与环境进行物质交换和能量交换，即在孤立的条件下和在平衡的条件下得以维持其有序结构，例如晶体。另一类是体系和环境只有通过物质交换和能量交换，在非平衡的条件下才能维持并呈现出宏观范围的时空有序。例如由于化学振荡形成的两种不同颜色之间的周期性变化；由于生物化学振荡形成的动物体内的生物钟。生物体系进行的从众多无序的氨基酸形成非常有序的蛋白质；树叶、花朵、动物的毛皮乃至蝴蝶翅膀上所呈现出的美丽的颜色和规则的图案。天空中的云有时呈现出鳞状或条状的有序排列，木星的大气层中有大规模的漩涡状有序结构等。甚至整个社会作为一个“体系”，也是趋向于更加有序，更加有组织。经典热力学只能对第一类体系作出解释和预测，但无法对第二类体系给予说明。因此，要想从热力学上对第二类体系给出合理的解释和预测，必须从封闭体系推广到敞开体系，建立敞开体系的热力学第二定律。

1. 敞开体系的热力学第二定律和最小熵原理

要想把热力学第二定律从封闭体系推广到敞开体系，必须把熵的变化分为两部分：一部分是由体系与环境的相互作用（物质和能量交换）而引起的，这一部分熵变称为熵流，用符号 d_eS 表示；另一部分是由体系内部的不可逆过程产生的，这一部分熵变称为熵产生，用符号 d_iS 表示。整个体系的熵变用 dS 表示，并且有

$$dS = d_iS + d_eS \tag{4.4.1}$$

由非平衡态热力学基本方程，式(4.2.25)熵产生率表达式

$$d_iS/dt(\text{或}\ \sigma) = \sum_K J_K X_K \geqslant 0 \qquad (4.4.2)$$

可知，d_iS 永远不会是负值，当体系内经历可逆变化时为零，当体系内经历不可逆变化时大于零。即

$$d_iS \geqslant 0 \qquad (4.4.3)$$

式(4.4.3)就是热力学第二定律的最一般的数学表达式，既可适用于封闭体系，又可适用于敞开体系。

式(4.4.1)中，d_eS 一般没有确定的符号。对于孤立体系

$$d_eS = 0 \qquad (4.4.4)$$

式(4.4.1)可写为

$$dS = d_iS \geqslant 0 \qquad (4.4.5)$$

这就是经典热力学第二定律所采用的数学表达式，它只适用于孤立体系，而不适用于封闭体系和敞开体系，这就是熵增原理，或最大熵原理。

对于封闭体系和敞开体系，则有

$$d_{min}S \leqslant 0 \qquad (4.4.6)$$

式中，$d_{min}S$ 表示体系的最小熵。式(4.4.6)就是"最小熵原理"，其含义是，体系与环境通过能量交换或物质交换引入负熵流，可以抵消体系内由于不可逆过程而引起的熵产生，维持体系的有序结构，或使体系由无序向有序的方向的演化自动发生。热力学的这种推广，使热力学理论与生物进化论之间的尖锐矛盾得到了一定的解决，把物理世界的规律和生物界的发展规律统一了起来，揭示了任何有机或无机系统可以从无序向有序进化的机制。

同时还应该指出的是，式(4.4.3) $d_iS \geqslant 0$ 既适用于宏观体系的整体，也适用于任何一部分。若用 $d_iS^{(1)}$ 代表第一个过程引起的熵产生项，$d_iS^{(2)}$ 代表第二个过程引起的熵产生项，且有

$$d_iS^{(1)} \geqslant 0; \qquad d_iS^{(2)} \leqslant 0 \qquad (4.4.7)$$

则有可能

$$d_iS = d_iS^{(1)} + d_iS^{(2)} \geqslant 0 \qquad (4.4.8)$$

这就是不可逆过程之间的耦合。式(4.4.7)中的后一项，若 $d_iS^{(2)} < 0$，若没有前一项的存在，是实际上不可能发生的假想过程，但由于前一项的存在，使得两个过程可以同时发生。一些生物化学反应，促使过程由无序向有序的方向变化，正是不可逆过程之间的耦合的结果。

2. 耗散结构理论——非平衡是有序之源

所谓耗散结构，是指在某些条件下，体系通过和外界环境不断地交换物质和能量，以及通过内部进行的不可逆（消耗能量的）过程，体系的无序状态有可能变成有序态；因为这种有序状态的形成和维持需要消耗能量，普里高京把这样形成的有序结构称为耗散结构。

生物体是耗散结构。对于一个正在成长的生物体，需要不断地与环境进行物质和能量交换。一个生物体，基本上处于非平衡的稳态。正像一个流动体系的反应一样，物料有进有出，反应器不断进行着的反应是非平衡的，但整个反应器又处于稳定态。在此期间

$\Delta S \approx 0$，但由于体内的化学反应、扩散、血液流动等不可逆过程发生，所以体系内部的熵产生 $\Delta_i S > 0$，故必须有负熵流来抵消正的 ΔS。动物食物中含有高度有序的大分子，如蛋白质、脂肪、淀粉等，经过消化吸收后则排泄出较无序的高熵小分子，吸入低熵而排出高熵，$\Delta_e S$ 为负值，这就相当于摄入了负熵流。

振荡化学反应是耗散结构。所谓振荡反应，是指一些自催化反应有可能使反应体系中某些物质的浓度随时间或空间发生周期性的变化，即发生化学振荡。若维持化学振荡的进行，必须不断补充反应物，否则的话，反应的振荡即将停止。振荡现象的发生必须满足以下条件：①反应必须是敞开体系且远离平衡态；②反应历程中应包含自催化的步骤；③体系必须能有两个稳态存在，即具有双稳定性。在生物化学中也存在振荡现象，如动物心脏有节律的跳动，在新陈代谢过程中占重要地位的糖酵解反应中，许多中间化合物和酶的浓度也是随时间而周期性的变化。所谓生物钟也是一种振荡现象，实际上生态平衡离不开振荡现象。

耗散结构的形成不但需要消耗物质和能量，而且必须远离平衡态。普里高京等人认为：热力学第二定律所描述的趋向平衡的发展观与自然界和社会现象中的由简单到复杂、由低级到高级的发展观受同样的规律支配，只不过前者处于热力学分支点之前，后者处于热力学分支点之后。这里所说的热力学分支点，实际上就是平衡态。分支点之前就是指远离平衡及与外界有物质和能量交换的状态，分支点之后，是已达平衡的孤立体系。前者趋向于有序，经过平衡态，后者趋向于无序。分支点之前属于耗散结构，分支点之后属于平衡结构。由此，我们不难得出，耗散结构理论的精髓——“非平衡是有序之源”。

耗散结构理论的提出以及其“通过涨落达到有序”等思想，改变了人类对整个自然界的看法，并正在形成一种新的自然观，促使人与自然、人与社会开始新的对话。

3. 系统自组织理论——当代科技革命的前沿领域之一

耗散结构理论，协同学和超循环理论是系统自组织理论的重要内容。其中耗散结构理论对系统自组织理论的形成和发展具有重要贡献。

所谓“系统自组织理论”，是以系统为研究对象，强调要从世界本身去研究世界，强调人们对自然界的看法要具有多重性、暂时性和复杂性。为解决复杂系统问题的现代系统理论，在过去的几十年中，由于各自研究的出发点不同，建立理论的目的和方法不同，解决问题的角度不同，而有不同的分支和学派，但主要是围绕研究动态系统的结构和演化而展开。它们总称为“系统自组织理论”。

系统自组织理论是当代科学最具革命性的前沿。它不仅把物理学、化学推进到非平衡态热力学和非线性动力学的发展阶段，而且还在实现知识从动力学向热力学再向生物学的过渡，在新的基础水平上阐明进化和发展问题做出了贡献。以系统自组织理论为前提，当前对混沌问题的研究，还将会是继相对论之后在微观领域里的新进展，将会构成对牛顿力学的“第二次冲击”。可以说，系统自组织理论预示着一场新的科学大革命的出现。这场大革命的到来，对帮助人们解开复杂性之谜，诸如宇宙的起源、天体的演化、生命的进化、人类的出现；对帮助人们提高心理学研究水平、探明心灵的奥秘和大脑的“黑箱”；对启迪社会学家、经济学家探索社会运行和经济运动的规律和解开人类文化之谜等等，将比牛顿力学、相对论力学和量子力学的作用更广泛、更深远。

系统自组织理论是一门能够深刻描绘大自然本身的科学，它在探索复杂性这个方向上，已为人们提供了一条新的科学思路和探索途径，它将启迪一代人的思考。总之，系统自组织理论具有丰富的科学思想、崭新的研究方法，可能将成为人类跨人未来科学时代的新的里程碑。

练习题

一、选择题

1. 下面哪个说法不完全正确

(A)能量降低的方向是自发变化的方向

(B)自发变化的方向是能量降低的方向

(C)孤立体系中，一切自发变化的过程都是从有序向无序、由混乱度低向混乱度高的方向进行

(D)生物系统朝减熵、增序的方向发展

2. 按照普里高京的观点，不正确的是

(A)物理、化学系统遵循热力学第二定律，具有增熵、减序的趋向

(B)自然界和社会现象中由简单到复杂、由低级到高级，具有减熵、增序的趋向

(C)热力学原理只适用于物理、化学系统，不适用于自然界和社会现象

(D)物理、化学系统，自然界和社会现象受同样的规律支配

3. 正在成长的生物体处于非平衡的稳态，在此期间 $\Delta S \approx 0$，因此必须

(A)摄人负熵流，排出高熵物　　(B)摄人小分子物质，排出大分子物质

(C)摄人高熵物，排出负熵流　　(D)摄人大分子物质，排出小分子物质

4. "耗散结构"理论的精髓是

(A)体系熵越大，越无序

(B)体系通过摄入负熵流，可以实现从无序到有序

(C)"非平衡是有序之源"

(D)"通过涨落达到有序"

5. 热力学理论和生物进化论的尖锐对立，在于

(A)物理化学过程自发变化的方向是从无序到有序；生物界进化的规律是从低级到高级，由简单到复杂

(B)物理化学过程自发变化的方向是从有序到无序；生物界进化的规律是从低级到高级，由简单到复杂

(C)物理化学过程与生物界进化过程不受相同的规律支配

(D)物理化学过程与生物界进化过程受相同的规律支配。只不过一个处在热力学分支点之前，即远离平衡的状态；一个处在热力学分支点之后，即已达平衡的状态

6. 在关于非平衡态热力学中，不正确的是

(A) 熵是体系混乱度的量度，熵越大，越无序；熵越小，越有序

(B) 熵变可以分为两部分：一部分是由体系与环境的相互作用(物质和能量交换)而

引起的，称为熵流；另一部分是由体系内部的不可逆过程产生的，称为熵产生

(C) 通过物质交换和能量交换，环境可以提供足够的负熵流，抵偿甚至消减系统内熵的增加

(D) 抛开了经典的热力学第二定律

7. 关于传递现象，不正确的是

(A) 传递现象是物质传递、热量传递和动量传递的总称

(B) 物质传递都是由于浓差引起

(C) 由于温差引起热量传递

(D) 由于流速差而引起动量传递

8. 对下述概念表述不正确的是

(A)物质通量是单位时间通过单位面积的物质数量

(B)热通量是单位时间通过单位面积的热量

(C)动量通量是单位时间通过单位面积的动量

(D)动量通量是单位时间通过单位面积的力

9. 有关传递现象的基本原理，表述不正确的是

(A)费克第一定律可以表述为，扩散时物质通量正比于浓度梯度

(B)傅里叶定律可以表述为，热传导时热通量正比于温度梯度

(C)牛顿定律可以表述为，动量传递时动量通量正比于流速梯度

(D)剪切应力垂直于流速方向

10. 关于扩散系数，不正确的是

(A) 在二元系 A－B 中，B 和 A 的扩散系数相同

(B) 物质的自扩散系数才能反映物质的扩散特性

(C) 物质的扩散系数可以通过爱因斯坦－斯莫鲁霍夫斯基方程由实验求得

(D) 扩散系数的单位与物质通量的单位相同

11. 有关黏度的概念，不正确的是

(A) 黏度是层流间的内摩擦力，它使快层变慢，慢层变快，表现为黏滞性

(B) 黏度就是剪切应力

(C) 在层流中，液层间的剪切应力正比于液层的流速梯度

(D) 黏度是物质的特性

12. 有关热扩散达福尔效应，不正确的是

(A) 热扩散是由温度梯度引起的物质传递现象

(B) 达福尔效应是由浓度梯度引起的热量传递现象

(C) 当存在浓度梯度时，热通量包含有达福尔效应的贡献

(D) 当存在热扩散时，物质迁移遵从费克扩散定律

13. 有关局部平衡假定，不正确的是

(A) 体系只有处于平衡状态，才有确定的宏观性质，才能定义状态函数

(B) 局部平衡假定是把系统分为离散系统和连续系统

(C) 离散系统由有限数目的子系统所构成，子系统间各种性质呈不连续变化

(D) 连续系统、子系统可以小到原子、分子尺度，各种性质在空间中呈连续变化

14. 有关不完全平衡假定，不正确的是

(A) 系统的温度、压力和组成是均匀的，但由于过冷、过热、过饱和或偏离化学平衡，处于亚稳状态

(B) 亚稳状态是一种热力学不稳定状态，因而不能稳定存在

(C) 亚稳状态是一种热力学不稳定状态，但在一定条件下可以稳定存在

(D) 由于亚稳状态系统是均匀的，仍可按平衡态的方法来定义所有的热力学性质

15. 有关熵流和熵产生的说法，不正确的是

(A) 熵流是体系与环境进行热交换而失去或得到的熵

(B) 熵产生是由于体系内部进行的不可逆过程而增加的熵

(C) 熵产生永远是正值

(D) 熵流永远是正值

16. 有关熵产生率的说法，不正确的是

(A) 熵产生率是非平衡态热力学的基本方程，形成了不可逆过程热力学的框架

(B) 熵产生率分为离散系统的熵产生率和连续系统的熵产生率

(C) 熵产生率包含能量传递、物质传递和化学反应的贡献

(D) 熵产生率的表达式是惟一的

17. 有关线性唯象关系的说法，不正确的是

(A) 线性唯象关系是独立于热力学之外的一种假设，或一种模型，是非平衡态热力学的一个基本定理

(B) 线性唯象关系指的是在接近平衡时，通量与推动力间呈线性关系

(C) 对于化学反应，离平衡较远时出现显著的非线性

(D) 线性唯象关系指的是推动力以线性的形式影响着对应的一个通量

18. 有关昂色格倒易关系，不正确的是

(A) 昂色格倒易关系建立在线性唯象关系的基础之上

(B) 昂色格倒易关系可由涨落理论和微观可逆性加以证明

(C) 昂色格倒易关系是不可逆过程热力学的关键内容，是该学科近代发展的基石

(D) 没有线性唯象关系，昂色格倒易关系也具有普遍性

19. 热力学第二定律最普遍的数学表达式为

(A) $dS = d_iS + d_eS$　　　　(B) $d_iS \geqslant 0$

(C) $d_eS = 0$　　　　(D) $dS = d_iS \geqslant 0$

20. 不可逆过程之间的耦合可能的是

(A) $d_iS^{(1)} \geqslant 0, d_iS^{(2)} \geqslant 0 \quad dS = d_iS^{(1)} + d_iS^{(2)} \geqslant 0$

(B) $d_iS^{(1)} \geqslant 0, d_iS^{(2)} \leqslant 0 \quad dS = d_iS^{(1)} + d_iS^{(2)} \geqslant 0$

(C) $d_iS^{(1)} \leqslant 0, d_iS^{(2)} \leqslant 0 \quad dS = d_iS^{(1)} + d_iS^{(2)} \leqslant 0$

(D) $d_iS^{(1)} \leqslant 0, d_iS^{(2)} \leqslant 0 \quad dS = d_iS^{(1)} + d_iS^{(2)} \geqslant 0$

二、计算题

1. 设某颗粒在水中的扩散系数为 $1 \times 10^{-12}\ m^2 \cdot s^{-1}$，试求时间为 1 μs，1 ms，1 s，

1 min,1 h 和 1 a(a 表示年)的均方位移。

2. 测得胶体金粒子在水中的布朗运动,当时间为 2.96 s,4.44 s 和 5.92 s 时,均方位移分别为(4.5 μm)^2、(5.3 μm)^2、(6.4 μm)^2,计算金粒子在水中的扩散系数。

3. 在一厚度为 l 的惰性多孔板两边,分别放置浓度为 c_{B0} 和 c_{B1} 的稀溶液,$c_{B0} > c_{B1}$,溶质 B 由 c_{B0} 处通过多孔板向 c_{B1} 处扩散。由于溶液量很大,且一直在均匀搅拌,因此浓度不变,扩散呈恒稳状态。设已知扩散系数为 D,求溶质 B 的物质通量。

4. 有一面积为 1 m^2、厚度为 6 mm 的塑料平板,两面维持一个 2 K 的温度差。达到恒稳状态后测得热流为 30 W,试计算该塑料板的热导率。

5. 在两平行板间的某流体,设下板固定,上板以 $v_y = 0.3\ \mathrm{m \cdot s^{-1}}$ 的速度运动,两板间距为 0.3 mm。已知该流体黏度为 0.7×10^{-3} Pa · s,求剪切应力。

V 多相催化动力学

催化化学是物理化学的一个重要分支,已经发展成为一门独立的学科。催化分为均相催化和多相催化。均相催化是指催化剂与反应介质不可区分,与介质中的其他组分形成均匀物相的反应体系。如已经广泛应用于工业生产过程的乙烯均相催化氧化合成乙醛的 Wacker 过程;α－烯烃氢醛化合成醛(酮)化合物的 OXO 过程,以及甲醛羰化合成醋酸的 Monsanto 过程等。多相催化,是指催化剂和反应介质不在同一个相,因此又叫非均相催化,催化剂多为固体。如固体酸碱催化、分子筛催化、金属催化和金属氧化物催化等。就工业应用来说,多相催化较均相催化应用要普遍得多,这是因为均相催化剂难于与反应介质分离。一般来说,均相催化动力学和反应机理清楚明晰,易于研究和把握,因此利用均相催化剂的固相化研究反应机理,目前受到催化科学家的广泛重视,成为主攻方向之一。要了解多相催化反应机理,必须确切了解吸附相中表面配合物的结构和性质。这个表面配合物是在反应物吸附之后、产物脱附之前的中间阶段形成的。尽管应用最先进的物理－化学方法,要确切地鉴定这些表面配合物也是很不容易的。因此,多相催化要比均相催化复杂得多,在这一领域,工业成就的进展比基础理论研究的进展要快得多,而且与后者无直接的联系。多相催化动力学,由于传递现象的介入,使得动力学方程变得复杂起来,而且容易得出错误的结论。本章目的在于介绍多相催化动力学的基础知识和基本概念,重点介绍当有传递现象的介入时,化学动力学和物理动力学共同作用下的颗粒级的传质现象,即化学动力学与在催化剂颗粒水平上的物理动力学,介绍最重要的动力学表达式及与之有关的理论、假设和简化方法,以及由此而得到的动力学方程和一些重要结论,因此属于微观动力学的范畴。

实验方面能够得到的关于动力学的信息只是反应过程的总速率,即表观速率、有效速率或真实速率。表观速率与催化作用步骤中每一步的速率(吸附、吸附相中的反应、外部传质、内部传质)都有关系。其表达式的复杂程度则随着反应体系参数的变化而有所不同,这是因为观察到的现象有时仅仅属于化学动力学,有时则需要将化学动力学与物理动力学结合起来对实验结果进行解释。本章将从最简单到最复杂现象依次进行讨论,主要有以下内容。

(1)多相催化的基础知识和支配着吸附相中浓度的吸附作用定律,这个浓度是化学作用的推动力。

(2)当只是化学动力学本身决定着整个过程的进行时,所得到的最重要的动力学表达式。

(3)考虑到催化剂颗粒内外扩散的制约作用时,所得到的比较复杂的动力学表达式。

5.1 多相催化基础知识

1. 吸附与多相催化

吸附是多相催化的必经步骤，因此是多相催化研究的出发点。吸附分为物理吸附和化学吸附。物理吸附类似于气体的凝聚，本质在于固体表面不平衡力场的存在，靠的是范德华力；化学吸附类似于化学反应，本质在于化学键力。物理吸附一般无选择性，任何固体皆可吸附任何气体，可以是单分子层，也可以是多分子层。其吸附热的数值与气体的液化热相近（8 ~ 20 $kJ \cdot mol^{-1}$）。吸附和解吸速率都很快，且一般不受温度的影响，也就是说不需要吸附活化能，即使需要也很小。在吸附过程中，没有电子的转移，没有化学键的生成与破坏，没有原子的重排等等。因此单有物理吸附不能对分子起到活化作用。化学吸附则具有选择性，总是单分子层且不易解吸。吸附热的数值很大（40 ~ 800 $kJ \cdot mol^{-1}$），与化学反应差不多是同一个数量级。吸附和解吸速率都很小，而且温度升高吸附和解吸速率增加，也就是说除极少数情况外，化学吸附需要活化能。化学吸附涉及化学键的断裂、原子的重排，其效应类似于将分子激发到第一激发态，使化学吸附的分子更接近于将要转化成的产物分子。化学吸附键合的模型，包括几何的（集团的）和电子的（配位的）效应两个方面，气体分子基于这两种效应寻求与表面适合的几何对称性和电子轨道，以进行化学吸附。这些特性的了解对于催化剂的修饰和改善是十分重要的。化学吸附是多相催化的前提，而物理吸附的作用，只是在于降低随后进行的化学吸附的活化能。

化学吸附本身从两个方面影响催化作用：一是吸附速率，吸附速率越高，在单位时间内为表面反应提供的反应物越多，对催化反应越有利；反之，对催化反应不利。二是吸附强度，吸附强度过大，则形成的表面化合物稳定性高，从而使表面反应难以进行。若吸附强度过小，则被吸附分子脱附重新回到气相中的几率增加，减少了表面化合物的浓度，从而使表面反应减速。与此同时，若产物吸附太强，不易脱附，则会形成毒物使活性中心不能再生。可见吸附强度过大或过小都对催化反应不利。原则上讲，要求催化剂对反应物有较快的吸附速率，同时具有适中的吸附强度。

应该指出的是，反应物的吸附和产物的脱附，虽然是多相催化的必经步骤，然而吸附和脱附在整个过程中为最慢步骤的情况是少见的。但也有例外，如在氨的合成反应中，氮在铁催化剂上的吸附是控制步骤。对于某些烷烃的裂化，也可能是这样，即在催化剂的酸性中心上的吸附步骤是最慢的步骤；同样氨在铁催化剂上的分解反应，氮的脱附是过程的控制步骤。

2. 活性中心理论和多位理论

在多相催化中，有两种最基本的观点：一是活性中心理论，由泰勒提出；二是多位理论，由巴兰金提出。

活性中心理论认为，固体催化剂表面是不均匀的，在表面上有活性的地方只占催化剂表面的一小部分。只有这部分叫做表面活性中心的地方吸附反应物后，才能产生催化作用，这一观点已为大量的实验所证实。例如：①只须吸附某些微量的杂质，催化剂就中毒

而失去活性；②随着表面覆盖度的增加，吸附热逐渐降低，表明热效应最大的吸附作用一开始只在占比例很小的活性中心上进行；③催化剂的活性易被加热所破坏，在催化剂尚未烧结前，表面积没有多大变化，但活性中心受到了破坏；④表面不同的部分可以有不同的催化选择性。

有一种观点是，把催化剂的活性中心与晶格缺陷与位错相关联，认为催化活性与晶格的不规整性密切相关。晶格缺陷分为点缺陷、线缺陷和面缺陷，线缺陷即位错，另外还有螺旋位错。一种多晶物质常由许多微晶，且以不同的取向组合而成，组合的界面就是位错。由于晶面的错配和误位还可以造成晶体的堆垛层错，就是面缺陷。任何实际晶体，常有多块小晶粒拼嵌而成，颗粒边界常构成面缺陷。至少有两点理由可以确信晶格的不规整性可以关联到催化剂的表面活性中心，其一是在位错处和表面点缺陷处，原子的几何排布与表面其他地方不同，表面原子间距结合立体化学特性，对决定催化活性是重要的因素；其二是与位错和缺陷相联系的表面点，能够发生固体电子性能的修饰。

多位理论的中心思想是：一个催化剂的活性，在很大程度上取决于存在有正确的原子空间群晶格，以便聚集反应分子和产物分子。多位理论得到了某些金属催化加氢和脱氢反应的实验支持。用各种不同的金属膜催化乙烯加氢，晶格间距与催化活性有一定关系。苯加氢和环己烷脱氢，只有原子的排布呈六角形，且原子间距为 0.24 ~ 0.28 nm 的金属才有催化活性，这是因为它们与苯和环己烷的平面结构具有对应性，以便于苯和环己烷在其表面吸附。Pt、Pd、Ni 金属符合这种要求，是良好的催化剂，而 Fe、Th、Ca 则不是。多位理论考虑了活性中心的结构，反映了几何因素的影响，指出了活性中心的几何因素与反应物分子的几何对应性有利于反应物分子的吸附与活化。

然而，低能电子衍射技术和透射电子显微镜对固体表面的研究发现，金属吸附气体后会发生重排，表面进行催化反应时也有类似现象，有的还发生原子迁移和原子间距增大等。这些都说明，金属催化剂的活性，反映的是反应区间的动态过程，因而上述与静态对应的观点，如晶格间距等表达的只能是催化体系所需要的某种几何参数而已。

3. 催化作用的定性描述

在多相催化中，反应是在固体催化剂的表面上被吸附的反应物之间进行的。催化反应的基元过程包括五个连续的步骤，其中最慢的步骤控制着整个过程的速率。这五个步骤是：

①反应物向催化剂表面的扩散；

②反应物在催化剂表面上的吸附；

③被吸附的反应物在表面上相互作用；

④产物由催化剂表面上脱附；

⑤产物离开催化剂表面向周围介质扩散。

步骤①和⑤相当于向催化剂颗粒或在颗粒内部孔中进行传质的物理过程，如图5.1.1所示。步骤②、③和④相当于化学过程，构成纯粹的化学反应的整体，如图 5.1.2 所示。下面分别对这五个基元步骤给以进一步的讨论。

(1)反应物与生成物的扩散

在一个固体催化剂中，起重要作用的是它的表面，而不是它的体相。比活性，即每克

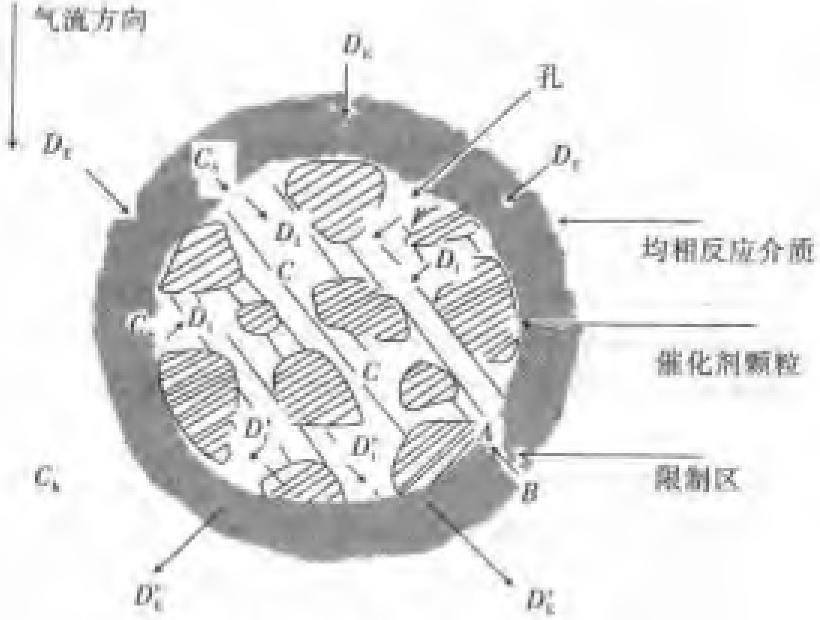


图 5.1.1　多相催化的扩散过程

D_i – 反应物在颗粒内的扩散；D_i' – 生成物在颗粒内的扩散；
D_E – 反应物在颗粒外的扩散；D_E' – 生成物在颗粒外的扩散；
C_k – 反应物在均相中的浓度；C_S – 反应物在颗粒外表面的浓度；
C – 反应物在孔隙内的浓度

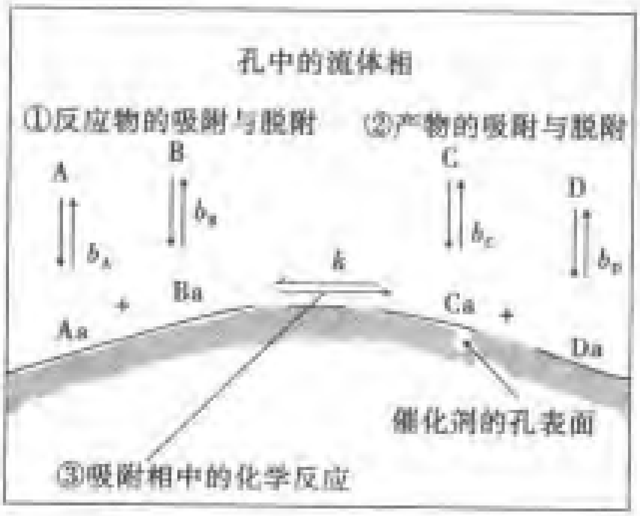


图 5.1.2　吸附相中的化学反应

①反应物的吸附平衡（b_A 和 b_B）；②产物的脱附平衡（b_C 和 b_D）；③吸附相中的反应（速率常数 k）

催化剂上的活性，是它的本征活性和比表面的函数。本征活性是每平方米催化剂（或活性相）表面上固有的活性。比表面是每克催化剂表面积的平方米数（或载体催化剂的每克活性物相的表面积的平方米数）。

只有高的本征活性和比表面是不够的，还需要反应物能够迅速到达具有活性的表面上，生成物要迅速离开这里，以便进行反应的表面上不断地有反应物进来，以达到最大的利用率。分子由流体相向催化剂表面的迁移受费克扩散定律制约。

扩散是一个物理过程，它具有使浓度均匀化的倾向。由于在催化剂表面上反应分子消失最快，因而反应物在这里浓度最低，这样就形成一个向催化剂表面的扩散流。由费克定律可以算出反应物分子的扩散量，这就是每秒通过每平方米流向活性表面的反应物分子数。实际上，在宏观上看来很小，即使小到微米级的催化剂颗粒都具有使反应物分子可以进入的内孔，反应物的扩散是分两步进行的（见图5.1.1）。

阴影区为固定扩散层，其厚度 AB 取决于流动的类型及反应介质的搅拌情况，AB 厚度在 $10^{-1} \sim 10^{-2}$ mm 之间。

①在催化剂周围的流体相中的外扩散 D_E。在工作状态时，催化剂颗粒被一个固定的或薄或厚的分子（反应物、生成物和稀释剂）滞流层所包围，反应物分子通过这个层才能到达催化剂颗粒的外表面 S。这个滞流膜或“限制膜”阻止反应物分子的通过而造成浓度的降低，这个浓度差就是扩散的推动力。按照费克定律，通过这个限制膜的反应物气流量与浓度差（$C_b - C_S$）成正比，其中 C_b 代表反应物在均匀的流体相中的浓度，C_S 是在催化剂外表面上的浓度。

②催化剂孔中的内扩散 D_I。使反应物到达固体催化剂的内表面（1）上（这种表面在催化剂中占有最大的比例）。这类扩散比前面讨论的流体中的扩散要复杂得多，它可因催化剂孔的直径大小而按不同的机理进行。例如可以是普通扩散，即孔径大于分子平均自由程时的扩散，这种扩散是以分子之间的碰撞为特征。也可以是分子扩散，或称努森（Knudsen）扩散，即当孔的平均直径小于分子平均自由程或者是同数量级时的扩散，这种扩散是以分子与器壁的碰撞为特征。至于吸附相中的扩散是某些反应物在其液化点附近发生。在催化剂颗粒的表面（C_S）与固体孔内的某一点（C）之间，由于多孔介质对反应物传质的阻力，特别是由于反应物在孔的活性表面上反应的消耗，因而产生了一定的浓度梯度（$C_S - C$）；反应物的气流通过量，在催化剂颗粒内部，仍然与浓度差（$C_S - C$）成正比。

如果反应物向活性表面扩散速率比较小，致使测定的反应速率低于快速扩散时所能达到的速率，人们就称之为“扩散控制”。这种“扩散控制”作用可能是颗粒内部的（内扩散），也可能是颗粒外面的（外扩散）。在内扩散控制时，人们将测定的反应速率与无扩散控制时反应速率之比定义为“有效系数”（η），这个系数等于或小于1。催化剂的本征活性愈高，扩散愈慢，催化剂的颗粒直径愈大时，这个系数愈小。在某些情况下，催化剂的本征活性非常高，当稍稍进入颗粒外表面的内部，反应物的浓度就会急剧下降，这时的反应只在非常薄的外层中进行。

最后应当指出，在任何情况下，表观反应速率不能高于反应物的最大扩散速率。当吸附相中反应速率是整个过程的限制步骤时，则在均匀流体相与催化剂颗粒中心之间，反应物的浓度梯度非常小，$C_b \approx C_S \approx C$。在内扩散控制时，反应速率等于反应物通过颗粒外表面（S）的扩散速率；在外扩散控制时，反应速率等于气体通过限制层的速率。

对于吸热反应和放热反应，除了有传质过程之外还有传热过程的影响。实际过程是在催化剂的同一表面上，放热反应时排出热量，吸热反应时吸收热量。假如反应是放热

的，热量由活性表面向颗粒外传输。这时，一方面通过固相的传导，另一方面是通过在孔内扩散着的流体相对流传输，这两个过程构成颗粒内的传热过程。然后，随着颗粒外的传质，这些热量将从催化剂颗粒的外表面传向均匀流体相的内部，借助于外部传热过程通过限制层进行传输。

总的热流通量与反应速率成正比，它也与活性表面和颗粒外表面的温度差以及外表面和均匀相中间的温度差成正比。在稳定状态下，就自然地在固体表面和周围流体之间建立起温度梯度，以保证反应生成热的排出；催化剂的活性愈高，反应热愈大，介质的导热性愈差，温度梯度就愈高。

由于化学反应的速率和传质速率都随着温度变化，但它们的变化方式又非常不同。可以设想，高的温度梯度的存在，使实验结果难以解释，并导致总速率表达式的复杂化，以及使实验结果推广到工业上的任务变得更为艰巨。

（2）反应物的吸附

反应物到达催化剂的表面附近就被吸附。这时反应物与催化剂表面反应生成新的更加活泼的化学物质。这些被吸附的化学物质之间进行反应，其反应途径比起单纯的热化学反应在能量上要有利得多。见图5.1.3。

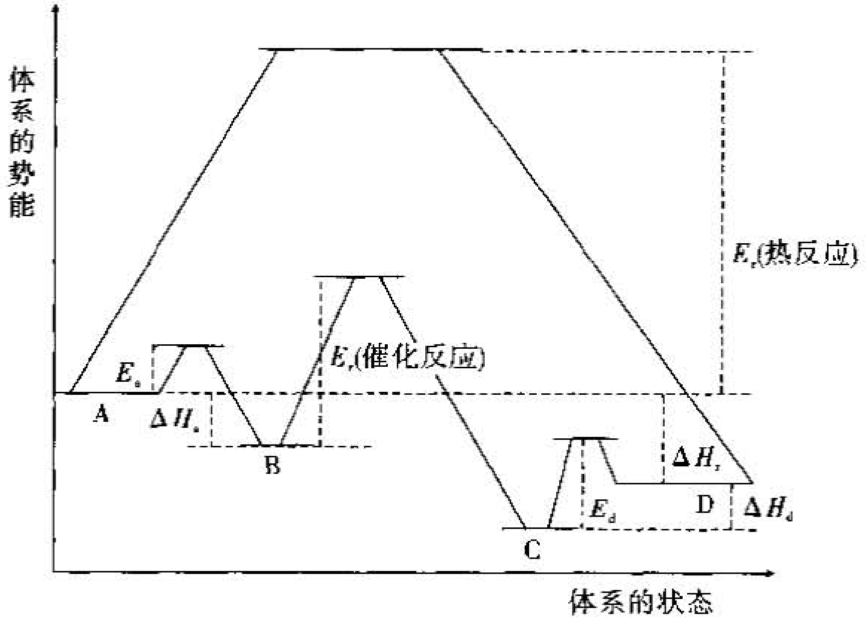


图5.1.3　放热反应体系的势能变化

A 起始态，B 被吸附的反应物，C 被吸附的产物，D 终态

E_a 反应物吸附的活化能；E_r 被吸附反应物的活化能 E_d. 脱附活化能

ΔH_a、ΔH_d、ΔH_r 分别为反应物的吸附热、产物的脱附热和反应热

由图5.1.3可以看出，在催化反应时，由于若干中间状态的介入，导致其活化能比热活化时低得多。

吸附是一个复杂的过程。它在形式上是按两步进行的。反应物首先经过物理吸附，吸引反应物分子到催化剂表面上，然后转变为化学吸附。前已述及，化学吸附是多相催化的必经步骤，物理吸附的作用可以显著降低随之进行的化学吸附的活化能。

(3) 表面反应

化学吸附的表面化学物种，在二维的吸附层中并非静止不动，只要温度足够高，它们就成为化学活性物种，在固体表面迁移，随之进行化学反应，转化为产物。这种表面反应的成功进行要求化学吸附不宜太弱或太强。太强则不利于它们的表面迁移、接触；太弱则会在进行反应之前脱附流失。一般关联催化反应速率与吸附强度的曲线，呈现"火山型"。表面化学物种转变为产物的过程，对于双分子反应有兰缪尔－欣谢伍德历程和里迪尔历程。

(4) 产物的脱附

脱附是吸附的逆过程，因此，遵循与吸附相同的规律。吸附的反应物和产物都有可能脱附。就产物来说，也不希望在表面上吸附太强，否则会阻碍反应物分子接近表面，使活性中心得不到再生，成为催化剂的毒物。若目的产物是一种中间物，则希望它生成后迅速脱附，以避免分解和进一步反应。

4. 支配着吸附相中浓度的吸附作用定律

在多相催化反应中，动力学研究的出发点，是确定在吸附相（二维相）中反应物的浓度随着环绕催化剂的流体相中气体或液体的压力（或浓度）的变化关系。通过这种关系式可以把多相催化的速率方程式表达为实验可测的反应物和产物浓度的函数。人们把这种关系称为支配着吸附相中浓度的吸附作用定律，具体表现为吸附等温方程。

(1) 兰缪尔（Langmuir）吸附等温式

理想的兰缪尔吸附等温式

$$\theta = \frac{ap}{1 + ap} \tag{5.1.1}$$

式中，θ 代表表面被覆盖的百分数；p 代表吸附达平衡时流体相中气体的压力；a 是吸附作用平衡常数（也叫吸附系数），a 值的大小代表了固体表面吸附气体能力的强弱程度。

$$a = \frac{k_1}{k_{-1}} \tag{5.1.2}$$

式中，k_1 和 k_{-1} 分别为吸附和脱附的速率常数。

解离的兰缪尔吸附等温式

式(5.1.1)给出的是吸附不发生离解的情况。如果一个吸附质粒子吸附时离解成两个粒子，而且各占一个吸附中心，则兰缪尔吸附等温式为

$$\theta = \frac{a^{\frac{1}{2}}p^{\frac{1}{2}}}{1 + a^{\frac{1}{2}}p^{\frac{1}{2}}} \tag{5.1.3}$$

式(5.1.3)称为解离的兰缪尔吸附等温式。

竞争的兰缪尔吸附等温式

如果在同一表面上，吸附了A、B两种粒子，或者是吸附的粒子A当在表面上发生反应后，生成的产物B也被吸附。这两种情况都叫做混合吸附，也叫做竞争吸附。这时有

$$\theta_A = \frac{ap_A}{1 + ap_A + a'p_B} \tag{5.1.4}$$

$$\theta_B = \frac{a' p_B}{1 + a p_A + a' p_B} \tag{5.1.5}$$

由式(5.1.4)、(5.1.5)可以看出，p_B 增加使 θ_A 变小，即气体 B 的存在可使气体 A 的吸附受到阻抑。同理，气体 A 的吸附也要妨碍气体 B 的吸附。所以混合吸附又叫竞争吸附。将式(5.1.4)、(5.1.5)推广到多种气体吸附的情况。对于平衡分压为 p_i 的第 i 种气体，其兰缪尔等温式一般地可表示为：

$$\theta_i = \frac{a_i p_i}{1 + \sum a_i p_i} \tag{5.1.6}$$

兰缪尔吸附等温式是一个理想的吸附公式，它代表了在均匀表面上，吸附分子间彼此没有作用，而且吸附是单分子层情况下吸附达平衡时的规律性；它体现了吸附平衡是吸附和解吸达到的一种动态平衡的思想；它意味着吸附热与覆盖度无关。它适用于覆盖度不太大的情况，既适用于物理吸附，也适用于化学吸附。

(2)弗伦德利希(Freundlich)吸附等温式

$$q = kp^{\frac{1}{n}} \tag{5.1.7}$$

式中，q 是固体吸附气体的量($cm^3 \cdot g^{-1}$)；p 是流体相中气体的平衡压力；k 及 n 在一定温度下对一定体系而言都是一些常数。

弗伦德利希吸附等温式对溶液中固－液吸附的应用，通常比在气相中固－气吸附的应用更为广泛，这时该式可表示为

$$a = kw^{\frac{1}{n}} \tag{5.1.8}$$

式中，a 为每克固体所吸附的溶质的数量(g/g)；w 为吸附平衡时溶质的质量分数。这个表达式起初是经验的，以后得到了严格的证明，在推导过程中，它假定吸附热随表面覆盖度增加呈指数函数形式下降。它所适用的范围，一般来说比兰缪尔等温式要大一些。与兰缪尔公式一样，既适用于物理吸附又适用于化学吸附。

(3)乔姆金方程式

$$\theta = \frac{RT}{a}\ln(A_0 p) \tag{5.1.9}$$

式中，a、A_0 都是常数，取决于低覆盖下的吸附热，而吸附热被假定为随覆盖度呈线性下降。乔姆金公式只适用于覆盖度不大的化学吸附，化学吸附都是单分子层的。

(4)BET 吸附等温式

$$\frac{p}{V(p_s - p)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C-1}{V_m C} \cdot \frac{p}{p_s} \tag{5.1.10}$$

式中，V 是平衡压力为 p 时的吸附量；V_m 是固体表面上铺满单分子层时所需气体的体积；p_s 为实验温度下气体的饱和蒸气压；C 是与吸附热有关的常数，p/p_s 叫相对压力。

若以 $p/[V(p_s - p)]$ 对 p/p_s 作图，则应得一直线，直线的斜率是 $(C-1)/V_m C$，截距是 $1/(V_m C)$，由此可以得到，$V_m = 1/$(斜率＋截距)，由此可以算出铺满单分子层时所需的分子个数，若已知每个分子的截面积，就可求出吸附剂的总表面积和比表面积：

$$S = A_m L n \tag{5.1.11}$$

式中，S 是吸附剂的总表面积；A_m 是吸附质分子的横截面积；L 是阿伏伽德罗常数；n 是吸

附质的物质的量，若 V_m 用 cm^3 表示，则 $n = V_m/22\ 400\ cm^3 \cdot mol^{-1}$。

BET 吸附等温式只适用于多层的物理吸附，常用来测定固体物质的比表面积、孔结构、孔形状和孔分布。下面给出了五种类型的吸附等温线，见图 5.1.4。

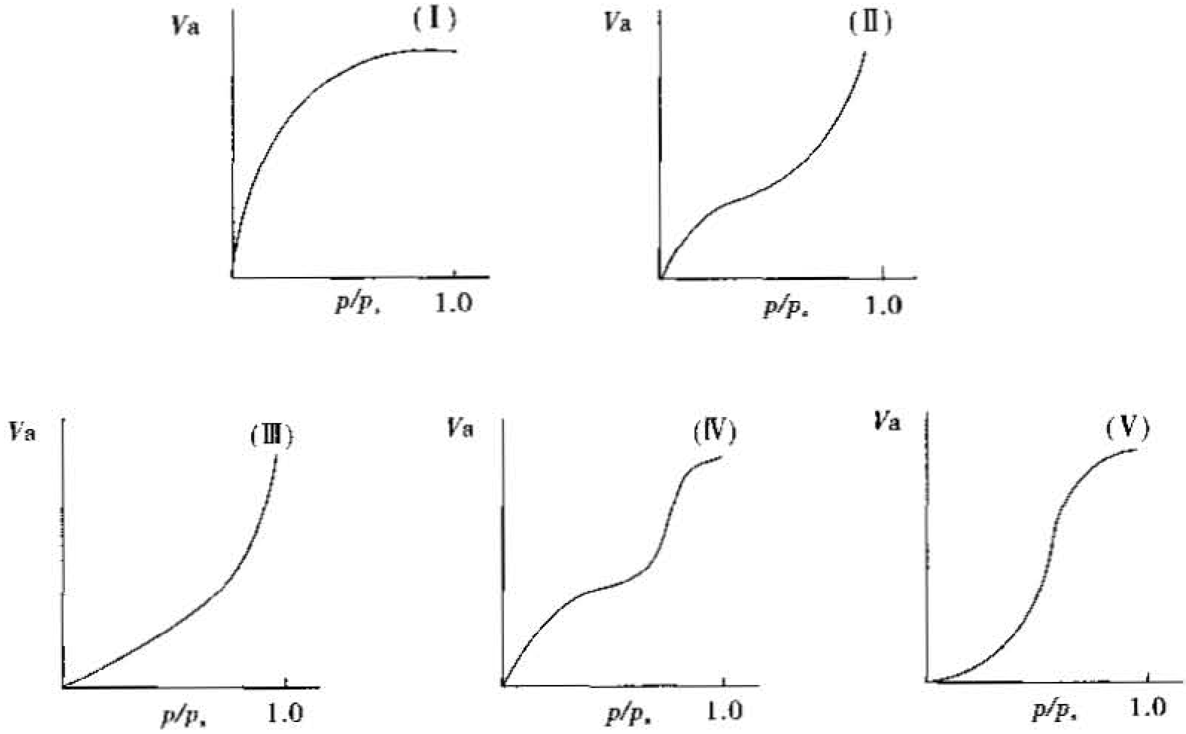


图 5.1.4　五种类型的吸附等温线

根据吸附等温线的类型，可以了解一些关于吸附剂表面的性质，孔的分布性质以及吸附质和吸附剂相互作用的有关信息。

Ⅰ型吸附等温线称为兰缪尔型，可用单分子层吸附来解释。另外，当吸附剂仅有 2～3 nm 以下的微孔时，虽然发生了多层吸附和毛细凝聚现象，而一旦将所有的孔填满后，吸附量便不再随比压而增加，呈现出饱和吸附。

Ⅱ型前半段呈向上凸的形状，它可由多层吸附的 BET 公式来解释，且第一层吸附热比吸附质的凝聚热大。后半段由于发生了毛细凝聚现象，吸附量急剧增加，又因为孔径范围较大，大于 5 nm，所以不呈现饱和吸附状态。

Ⅲ型和Ⅱ型的区别在于前半段呈向下凹的形状，这是由于第一层吸附热比吸附质的凝聚热要小。Ⅲ型和Ⅱ型都是孔径大于 5 nm 的大孔固体。

Ⅳ型与Ⅱ型相比较，Ⅴ型与Ⅲ型相比较，低压下大体相同；不同的是在高比压下出现吸附饱和现象，说明这些吸附剂的孔径有一定的范围，在高比压时容易达到饱和。Ⅳ型与Ⅴ型属于过渡性孔，孔径在 2～5 nm 之间，这种类型的等温线都伴随有滞后环，在环区吸附等温线和脱附等温线不重合，从吸附和脱附等温线分离处的相对压力大小可以比较孔的相对大小，这两种等温线对应的孔结构的形状多是两端都开口的管状毛细孔。

5. 温度对吸附的影响

温度对吸附有两个方面的影响。

一是加速吸附和脱附作用，按照阿伦尼乌斯公式

$$k_a = k_{a,o} e^{\frac{-E_a}{RT}} \tag{5.1.12}$$

以及

$$k_d = k_{d,o} e^{\frac{-Ed}{RT}} \tag{5.1.13}$$

由此可以得到

$$a = a_o e^{-\frac{E_a - E_d}{RT}} \tag{5.1.14}$$

二是改变吸附平衡的位置，这个系数与平衡常数具有同样的意义，它与温度的关系可用平衡常数与温度的关系式表示：

$$\frac{\mathrm{d}\ln a}{\mathrm{d}T} = \frac{\Delta H_A}{RT^2} \tag{5.1.15}$$

或

$$\ln a = \ln a_o - \frac{\Delta H_A}{RT} \tag{5.1.16}$$

由式(5.1.14)和式(5.1.16)可以得到

$$-\Delta H_A = E_d - E_a \tag{5.1.17}$$

即吸附热等于脱附活化能与吸附活化能之差。如果采用线性表达式(5.1.16)，将在几个温度下测定的 $\ln a$ 对 $\frac{1}{T}$ 作图，由直线的斜率就可求得吸附热。

由于吸附是自发过程，在过程中吉布斯自由能减少($\Delta G < 0$)。当气体分子在固体表面上吸附后，气体分子从原来的空间自由运动变成限制在表面层上的二维运动，运动自由度减少了，因而熵也减少($\Delta S < 0$)。在等温下，根据热力学的基本关系式：$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$，可推知 $\Delta H < 0$，所以通常吸附是放热的。

在化学吸附中，往往采用吸附热的大小来衡量吸附的强弱程度(即所成化学键的强度)。如果吸附太强，则产物不容易从表面上解吸。如果吸附太弱，则反应分子达不到足够活化的程度。所以从理论上说一个好的催化剂，它的吸附性能既不能过强也不能过弱，要适中才好。因为化学吸附类似于化学反应，通常化学反应的活化能大致在40～400 kJ·mol^{-1}之间，一般反应的活化能为60～250 kJ·mol^{-1}，若 $E > 100$ kJ·mol^{-1}，则要适当加热反应才能进行，E_a越大，要求的温度也越高。化学吸附热的值和化学反应热差不多是同一数量级，一般大于42 kJ·mol^{-1}。根据上述分析和实验数据，一个良好的催化剂，它的吸附热应该为60～120 kJ·mol^{-1}。

吸附热与温度的关系式为

$$a = a_0 e^{-\frac{Q}{RT}} \tag{5.1.18}$$

式中，Q 为吸附热。按照一般讨论吸附热时所采用的惯例，放热吸附 Q 为正值，吸热吸附 Q 为负值。由于吸附一般是放热的，当温度上升时，吸附系数 a 降低，吸附量相应减少。

6. 吸附热的求取

吸附热可分为微分吸附热和积分吸附热。在催化剂表面上恒温地吸附某一定量的气体时所放出的热叫做积分吸附热。实验表明，由于表面的不均匀性，吸附热随着覆盖度的不同而不同。

在已经吸附了一定量的气体(q)以后，在催化剂上再吸附少量的气体 ∂q，所放出的热

量为 ∂Q，于是$\frac{\partial Q}{\partial q}$叫做吸附量为 q 时的微分吸附热。微分吸附热也随覆盖度 θ 而变化。积分吸附热实际上是各种不同覆盖度下微分吸附热的平均值。

吸附热可以直接用量热计来测定（即直接测定吸附时所放出的热量，这样所得到的是积分吸附热）。也可以通过吸附等量线来计算，方法如下：在一组等量线上可以求出不同温度下的$\frac{\partial p}{\partial T}$值。而克劳修斯－克拉贝龙方程可写作：

$$\left(\frac{\partial \ln p}{\partial T}\right)_{等量} = \frac{Q}{RT^2} \tag{5.1.19}$$

或

$$\frac{1}{p}\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{等量} = \frac{Q}{RT^2} \tag{5.1.20}$$

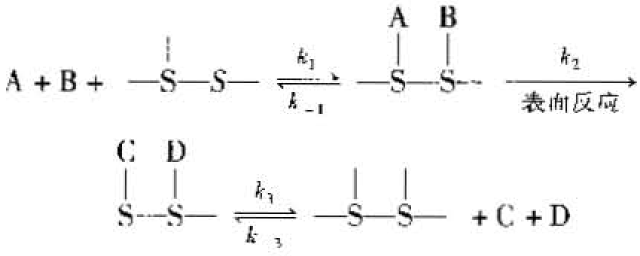
式中，Q 是某一吸附量下的微分吸附热。应该指出的是，用这种方法所得到的吸附热实际上是等量吸附热，而不是微分吸附热。但因二者相差不大，小于实验误差，因此可以忽略二者的差别。

各种金属吸附解离双原子分子的能力，与它们形成相应的体相化合的能力是并行的。为了定量地比较气体在各种金属表面上化学吸附的强度，可从实验上测量摩尔吸附热。它是 1 mol 物质从气态转变为化学吸附态所产生的焓变。对于无解离的分子吸附，这种焓变就是键焓，可以直接与相应的体相化合物的生成焓相联系，且可用不同的方法测定，而且相比较时只能用相同的测定方法和同一种表面。

7. 双分子反应的两种历程

表面化学物种转变为产物的过程，对于双分子反应，一般认为有两种可能的历程。第一种是在表面临近位置上，两种被吸附的粒子之间的反应。这种历程称为兰缪尔－欣谢伍德（Langmuir－Hinshelwood）历程。另一种是吸附在表面上的粒子和气态分子之间的反应，通常称为里迪尔（Rideal）历程。

①Langmuir－Hinshelwood 历程



若表面反应为控制步骤，反应速率为

$$r = k_2\theta_A\theta_B \tag{5.1.21}$$

式中，θ_A 和 θ_B 分别为 A 和 B 的表面覆盖率。假定产物吸附很弱，根据 Langmuir 方程

$$\theta_A = \frac{a_A p_A}{1 + a_A p_A + a_B p_B} \tag{5.1.22}$$

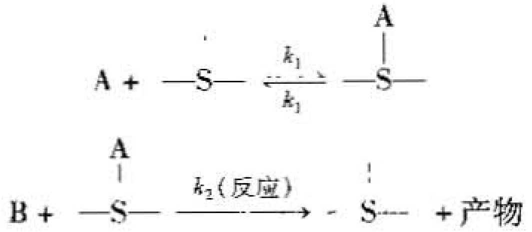
$$\theta_B = \frac{a_B p_B}{1 + a_A p_A + a_B p_B} \tag{5.1.23}$$

所以

$$r = \frac{k_2 a_A p_A a_B p_B}{(1 + a_A p_A + a_B p_B)^2} \tag{5.1.24}$$

从方程式(5.1.24)可知,如果 p_B 保持恒定而改变 p_A,则速率有一极大值出现。反之若 p_A 保持恒定而改变 p_B,也会出现同样的情况。

②Ridel 历程



若表面反应为控制步骤,反应速率为

$$r = k_2 p_B \theta_A = \frac{k_2 a_A p_A p_B}{1 + a_A p_A + a_B p_B} \tag{5.1.25}$$

分母中有 $a_B p_B$ 项出现,意味着催化剂表面上有 B 的吸附,但是吸附的 B 与吸附的 A 不发生反应。若 B 一点也不被吸附或 B 的吸附很弱,上式变为

$$r = \frac{k_2 a_A p_A p_B}{1 + a_A p_A} \tag{5.1.26}$$

则式(5.1.26)所表达的速率方程式与式(5.1.24)不同,如果 p_B 保持恒定而改变 p_A,前者不再有最大值出现而趋向一个极值。

在特殊情况下,式(5.1.26)也可简化。若 A 吸附很强,即 $a_A p_A \gg 1$,则

$$r = k_2 p_B \tag{5.1.27}$$

若 A 吸附很弱,即 $a_A p_A \ll 1$,则

$$r = k_2 a_A p_A p_B \tag{5.1.28}$$

对于表面反应为控速步骤的双分子反应,如果在速率与某一反应物分压曲线中有极大值出现,基本上就可以确定这一双分子反应是 L－H 历程而不是 Ridel 历程。因此根据速率与分压的曲线形状,可以作为判别双分子反应历程的一种依据。可以看出,同一个反应历程,在不同的实验条件下,可以具有不同的动力学方程式。

5.2 多相催化中的化学动力学

在催化反应的定性描述中曾经给出:催化反应包含五个连续的基元步骤,其中步骤①和⑤相当于向催化剂颗粒或在颗粒内部孔中进行传质的物理过程。步骤②、③和④相当于化学过程,构成纯粹的化学反应的整体。多相催化中的化学动力学讨论的就是步骤②、③和④的速率表达式。这些表达式是建立在兰缪尔－欣谢伍德机理之上的,即反应是被吸附分子之间以统计的方式进行的,并且借助于兰缪尔公式表示。应当指出的是,只有当反应物在催化剂颗粒所有活性表面的浓度(c)保持不变,而且等于均匀相中的浓度(c_b)时,化学动力学的规律才起决定作用。

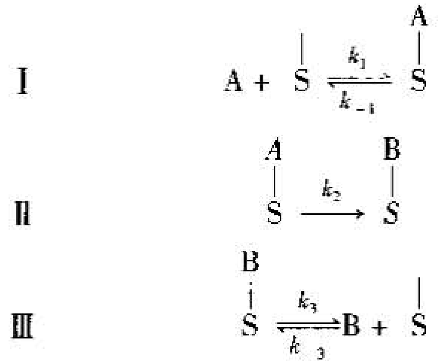
在对一个催化反应进行动力学处理时,不考虑步骤①和⑤,即不考虑内外扩散,具体

可能遇到以下四种情况:①表面反应是决速步;②反应物的吸附是决速步;③产物的脱附是决速步;④不存在决速步。

对于一个简单的气固相催化反应:

$$A \xrightarrow{\text{催化剂 S}} B$$

反应历程可写为:



下面分别给出催化反应的速率方程及吸附情况对速率方程的影响。

1. 表面反应是决速步

将质量作用定律应用于表面反应,催化反应速率可表示为

$$r = k_2\theta_A \tag{5.2.1}$$

式中,θ_A 是 A 在催化剂表面的覆盖率,它表示表面反应物 A—S(A 吸附于 S 上)的浓度大小,因此也称表面浓度。显然 θ_A 是步骤 I 中吸附平衡时的表面覆盖率,根据 Langmuir 吸附方程

$$\theta_A = \frac{a_A p_A}{1 + a_A p_A} \tag{5.2.2}$$

式中,a_A 是吸附系数,实际上是吸附平衡常数,$a_A = k_1/k_{-1}$,在一定温度下为一常数。由于产物 B 的脱附很快,这里假定 B 对 A 的吸附无影响,将式(5.2.2)代入式(5.2.1),得

$$r = k_2 \frac{a_A p_A}{1 + a_A p_A} \tag{5.2.3}$$

式中,k_2 和 a_A 为常数;p_A 为反应物 A 的平衡压力,实验上可测量。此式即表面反应为决速步时的总速率方程,在不同的条件下可进一步简化。

(1)若反应物 A 在催化剂表面的吸附程度很小,则 a_A 很小,$a_A p_A \ll 1$,$1 + a_A p_A \approx 1$,此时

$$r = k_2 a_A p_A = k p_A \tag{5.2.4}$$

式中,$k = k_2 a_A$,即反应为一级。例如反应

$$2N_2O \xrightarrow{Au} 2NO + O_2$$

和

$$2HI \xrightarrow{Pt} H_2 + I_2$$

即属于此类反应。这两个反应在无催化剂时都是典型的二级反应。

(2)若反应物 A 在催化剂表面的吸附程度很大,则 $a_A p_A \gg 1$,$1 + a_A p_A \approx a_A p_A$,此时

$$r = k_2$$

即反应为零级。如反应

$$2NH_3 \xrightarrow{W} N_2 + 3H_2$$

和

$$2HI \xrightarrow{Au} H_2 + I_2$$

即属于这类反应。

由以上反应可以看出，同是 HI 的气相分解反应，以 Pt 为催化剂时为一级，以 Au 为催化剂时为零级，无催化剂时为二级。这是由于 HI 在不同金属表面上吸附程度不同所致，HI 在 Pt 上的吸附程度小，而在 Au 上的吸附程度大。

若反应物 A 在催化剂表面的吸附属于中等程度，则反应无级数可言。但实验结果表明，在中等程度吸附时，反应有时表现为分数级，这是由于这种吸附往往服从 Freundlich 吸附等温式。

以上讨论的几种情况都假定产物 B 不影响反应物 A 的吸附。如果这种假定不成立，B 在催化剂表面上的吸附不可忽略，此时 A 和 B 同时在表面上吸附，据 Langmuir 竞争吸附方程

$$\theta_A = \frac{a_A p_A}{1 + a_A p_A + a_B p_B} \tag{5.2.5}$$

式中，p_B 为产物分压，a_B 为产物吸附系数，则有

$$r = \frac{k_2 a_A p_A}{1 + a_A p_A + a_B p_B} \tag{5.2.6}$$

对比可以看出，由于产物被表面吸附时会降低反应速率。若产物吸附程度很大，而且反应物吸附程度较小，则 $1 + a_A p_A + a_B p_B \approx a_B p_B$，则式(5.2.6)变为

$$r = \frac{k_2 a_A p_A}{a_B p_B} \tag{5.2.7}$$

或简写作

$$r = k\frac{p_A}{p_B} \tag{5.2.8}$$

式中，$k = k_2 a_A / a_B$，即对反应物为一级，对产物为负一级。

若产物和反应物的吸附程度都很大，则式(5.2.6)变为

$$r = \frac{k_2 a_A p_A}{a_A p_A + a_B p_B} \tag{5.2.9}$$

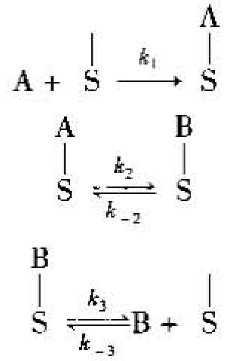
若产物中等吸附，而反应物的吸附程度很小，则式(5.2.6)变为

$$r = \frac{k_2 a_A p_A}{1 + a_B p_B} \tag{5.2.10}$$

上述速率方程式(5.2.6)～式(5.2.10)都被一些固体催化的气体分解反应(如脱氢反应)的实验结果所证实。由此可知，同一个反应历程，在吸附情况不同时可得到不同的动力学规律，这一点在处理实验数据时应特别注意；另外，实验测得的速率常数一般不等于表面反应的速率常数 k_2，而是包含了吸附系数等其他常数，所以一般称 k 为表观速率常数，而测得的活化能也是表观活化能。

2. 反应物的吸附是决速步

当反应物 A 的吸附很慢，而表面反应和产物 B 的脱附相对很快时，则 A 的吸附过程不可能平衡，而其后边的快速步骤可近似保持平衡。此时，反应历程可写作



(1)决速步(慢)

(2)

(3)

则该反应的速率决定于 A 的吸附速率，即

$$r = k_1 p_A (1 - \theta_A - \theta_B) \tag{5.2.11}$$

式中，θ_A 和 θ_B 分别为 A 和 B 对催化剂表面的覆盖率，即表面化合物 A－S 和 B－S 的表面浓度，所以$(1 - \theta_A - \theta_B)$是表面空白率。但由于 A 的吸附不呈平衡，所以上式中的 θ_A 与 p_A 不服从 Langmuir 方程。设与 θ_A 相对应的 A 的平衡压力为 p_A'，显然 p_A'小于实际分压 p_A。由于 Langmuir 方程中的压力必须用平衡压力，所以

$$\theta_A = \frac{a_A p_A'}{1 + a_A p_A' + a_B p_B} \tag{5.2.12}$$

$$\theta_B = \frac{a_B p_B}{1 + a_A p_A' + a_B p_B} \tag{5.2.13}$$

由于产物脱附近似保持平衡，所以实际分压 p_A 近似等于平衡分压。另外由于表面反应步骤也近似趋于平衡，所以

$$k_2 \theta_A = k_{-2} \theta_B \tag{5.2.14}$$

将式(5.2.12)和式(5.2.13)代入式(5.2.14)，得

$$\frac{k_2}{k_{-2}} = \frac{a_B p_B}{a_A p_A'}$$

所以

$$p_A' = \frac{a_B k_{-2}}{a_A k_2} p_B \tag{5.2.15}$$

此式表明，平衡分压 p_A'虽然不能直接测量，但它与 p_B 有关，此外它还与 A、B 的吸附程度的相对大小(即 a_B/a_A)有关。

若将式(5.2.12)和式(5.2.13)代入速率方程式(5.2.11)，得

$$r = \frac{k_1 p_A}{1 + a_A p_A' + a_B p_B} \tag{5.2.16}$$

再将式(5.2.15)代入式(5.2.16)并整理得

$$r = \frac{k_1 p_A}{1 + (k_{-2}/k_2 + 1) a_B p_B} \tag{5.2.17}$$

这就是反应物吸附为决速步时的速率方程。这个结果一方面反映出 A 吸附步骤的

速率系数 k_1 对反应速率的决定作用，同时表明 B 的吸附程度会影响速率方程的形式。式(5.2.17)在不同的情况下还可以进一步简化。

(1)若 B 的吸附程度很小，b_B很小，$1+(k_{-2}/k_2+1)a_Bp_B\approx1$，此时式(5.2.17)变为

$$r=k_1p_A \tag{5.2.18}$$

即反应对 A 为一级。

(2)若 B 的吸附程度很大，$1+(k_{-2}/k_2+1)a_Bp_B\approx(k_{-2}/k_2+1)a_Bp_B$，此时式(5.2.17)变为

$$r=\frac{k_1p_A}{(k_{-2}/k_2+1)a_Bp_B} \tag{5.2.19}$$

或简写为

$$r=k\frac{p_A}{p_B} \tag{5.2.20}$$

式中，$k=\dfrac{k_1}{(k_{-2}/k_2+1)a_B}$，即反应对 A 为一级，对 B 为负一级。

3. 产物脱附是决速步

当产物 B 的脱附速率很慢，而反应物吸附和表面反应都很快时，除 B 的脱附之外，其他步骤均近似保持平衡。反应历程写作

$$\mathrm{A}+\underset{|}{\mathrm{S}}\ \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}}\ \overset{\mathrm{A}}{\underset{|}{\mathrm{S}}} \tag{1}$$

$$\overset{\mathrm{A}}{\underset{|}{\mathrm{S}}}\ \underset{k_{-2}}{\overset{k_2}{\rightleftharpoons}}\ \overset{\mathrm{B}}{\underset{|}{\mathrm{S}}} \tag{2}$$

$$\overset{\mathrm{B}}{\underset{|}{\mathrm{S}}}\ \xrightarrow{k_3}\mathrm{B}+\underset{|}{\mathrm{S}} \qquad \text{(3)决速步(慢)}$$

速率方程为

$$r=k_3\theta_B \tag{5.2.21}$$

由于步骤(3)不处于平衡，所以上式中的 θ_B 与系统中的实际分压 p_B 不服从 Langmuir 方程。设与 θ_B 相应的平衡分压为 p'_B，则

$$\theta_B=\frac{a_Bp'_B}{1+a_Ap_A+a_Bp'_B} \tag{5.2.22}$$

$$\theta_A=\frac{a_Ap_A}{1+a_Ap_A+a_Bp'_B} \tag{5.2.23}$$

因为表面反应步骤近似处于平衡，所以

$$k_2/k_{-2}=\theta_B/\theta_A \tag{5.2.24}$$

将式(5.2.22)和式(5.2.23)代入式(5.2.24)，得

$$\frac{k_2}{k_{-2}}=\frac{a_Bp'_B}{a_Ap_A} \tag{5.2.25}$$

所以

$$p'_B = \frac{a_A k_2}{a_B k_{-2}} p_A \tag{5.2.26}$$

此式表明，平衡分压 p'_B 虽然不能直接测量，但它与 p_A 有关，此外它还与 A、B 的吸附程度的相对大小（即 a_A/a_B）有关。

将式(5.2.26)代入式(5.2.22)，得

$$\theta_B = \frac{a_A k_2/k_{-2} \cdot p_A}{1 + (1 + k_2/k_{-2}) a_A p_A} \tag{5.2.27}$$

将此结果代入速率方程式(5.2.21)，得

$$r = \frac{a_A k_2 k_3/k_{-2} \cdot p_A}{1 + (1 + k_2/k_{-2}) a_A p_A} \tag{5.2.28}$$

令 $K = \frac{k_2 k_3}{k_{-2}}, K' = 1 + \frac{k_2}{k_{-2}}$，则式(5.2.28)变为

$$r = \frac{K a_A p_A}{1 + K' a_A p_A} \tag{5.2.29}$$

式(5.2.29)产物脱附是决速步时的速率表达式。在不同的条件下还可以进一步简化。

(1)若 A 的吸附程度很小，$1 + K' a_A p_A \approx 1$，式(5.2.29)变为

$$r = K a_A p_A$$

$$r = k p_A \tag{5.2.30}$$

式中，$k = K a_A$，表明反应为一级；

(2)若 A 的吸附程度很大，式(5.2.29)变为

$$r = \frac{K}{K'} = k \tag{5.2.31}$$

此时反应为零级。

4. 无决速步

若各步骤相差不多时，各步都不处于平衡，此时都不考虑逆过程，历程为

$$\text{A} + \overset{|}{\text{S}} \xrightarrow{k_1} \overset{\text{A}}{\overset{|}{\text{S}}} \tag{1}$$

$$\overset{\text{A}}{\overset{|}{\text{S}}} \xrightarrow{k_2} \overset{\text{B}}{\overset{|}{\text{S}}} \tag{2}$$

$$\overset{\text{B}}{\overset{|}{\text{S}}} \xrightarrow{k_3} \text{B} + \overset{|}{\text{S}} \tag{3}$$

由于都不处于平衡，所以反应系统中的 p_A 和 p_B 都不是平衡压力。于是在处理这类反应时，不能用 Langmuir 方程表示 θ_A 和 θ_B。为此，借助于稳态假设，即认为反应达稳态后，θ_A 和 θ_B 都不随时间而变化，即

$$\frac{d\theta_A}{dt} = \frac{d\theta_B}{dt} = 0 \tag{5.2.32}$$

不难看出，这种无决速步的催化过程相等于一个典型的单向连续反应。也就是说，吸

附、表面反应和脱附，每一步的速率都等于反应速率。

由稳态假设

$$\frac{d\theta_A}{dt}=k_1p_A(1-\theta_A-\theta_B)-k_2\theta_A=0 \tag{5.2.33}$$

$$\frac{d\theta_B}{dt}=k_2\theta_A-k_3\theta_B=0 \tag{5.2.34}$$

由式(5.2.34)知 $\theta_B=\frac{k_2}{k_3}\theta_A$，代入式(5.2.33)并整理得

$$\theta_A=\frac{k_1k_3\theta_A}{k_2k_3+k_1(k_2+k_3)p_A} \tag{5.2.35}$$

所以反应速率为

$$r=k_2\theta_A=\frac{k_1k_2k_3\theta_A}{k_2k_3+k_1(k_2+k_3)p_A} \tag{5.2.36}$$

此式表明，当反应压力很高或很低时，这类反应的速率方程可表现为不同形式。

上述对气－固反应进行动力学处理的方法本身尽管比较粗糙，步骤的拟定往往借助于近似或假定，但导出的结果已被一些实验事实所证实。反过来说，这种处理方法对于探讨反应机理是有帮助的。在动力学研究中，为了把建立的速率方程与实验数据相比较，常常要把得出的速率方程在特定条件下进行简化。若实验结果服从某一简化式，则可为研究反应机理和决速步提供有益的信息。

5. 多相催化中的化学动力学

本章开始曾经指出，反应物的吸附和产物的脱附，虽然是多相催化的必经步骤，然而除少数情况例外，吸附和脱附在整个过程中为最慢步骤的情况是少见的。所以在研究多相催化中的化学动力学时，一般都把反应物的吸附和产物的脱附当作快步骤，专指催化反应五个连续基元步骤中的③，下面讨论的简单反应就属于这种情况。

(1)简单反应

对于反应

$$A \longrightarrow P$$

的速率表达式，根据表面质量作用定律，一个基元反应速率与催化剂表面反应物的浓度成正比，也就是说与表面覆盖率成正比。在一定温度下可写为

$$V=k\theta_A \tag{5.2.37}$$

式中，V 代表每克催化剂上的活性，叫比活性。

如果用兰缪尔公式将 θ_A 表示为均匀流体相中反应物 A 的压力或浓度的函数，且考虑产物的吸附，速率方程式可以写成下面一般的形式：

$$V=\frac{ka_Ac_A}{1+a_Ac_A+a_pc_p} \tag{5.2.38}$$

式中，c_A、c_P 表示以物质的量浓度表示的均匀流体相中反应物 A 和产物 P 的平衡浓度。式(5.2.38)随着反应物和产物覆盖度的变化可呈现不同的形式。在研究反应的初始动力学时，可以忽略产物的影响；在研究反应进行中的动力学时，就必须考虑产物的干扰。温

度可以改变被吸附分子的反应速率，同时又影响在吸附相中反应物和产物的浓度，根据阿伦尼乌斯公式

$$k = k_0 e^{-E/RT}; \qquad a_i = a_{i,0} e^{\Delta H_i / RT} \tag{5.2.39}$$

实验测定的表观活化能是由真实活化能与反应物和产物的吸附热按一定规则组合而成。

初始反应动力学

$$V = \frac{k a_A c_A}{1 + a_A c_A} \tag{5.2.40}$$

若 $a_A c_A \gg 1$，

$$V = k \tag{5.2.41}$$

此时催化剂被饱和吸附，表观反应级数为零。

$$E_a = E_{真} \tag{5.2.42}$$

若 $a_A c_A \ll 1$，

$$V = k a_A c_A \tag{5.2.43}$$

此时A在催化剂表面覆盖度很小，为表观一级反应。且

$$E_a = E_{真} - \Delta H_A \tag{5.2.44}$$

过程中反应动力学

$$V = \frac{k a_A c_A}{1 + a_A c_A + a_p c_p} \tag{5.2.45}$$

此时考虑了产物P的吸附。若 $a_p c_p \ll 1 + a_A c_A$，即产物吸附很弱，同初始动力学。

若 $a_p c_p \gg 1 + a_A c_A$，即产物吸附很强，则

$$V = k \frac{a_A c_A}{a_p c_p}$$

或写作

$$V = k' \frac{c_A}{c_p} \tag{5.2.46}$$

式中，$k' = k \frac{a_A}{a_p}$，显然，对A为表观一级反应，对于P为表观负一级反应，且

$$E_a = E_{真} - \Delta H_A + \Delta H_p \tag{5.2.47}$$

对于反应

$$A + B \rightarrow P$$

速率方程的一般式可表示为

$$V = \frac{k a_A c_A a_B c_B}{(1 + \sum a_i c_i)^2} \tag{5.2.48}$$

式中，i 表示A，B，P，S（代表稀释剂或毒物），在不同的条件下可有不同的形式。

初始反应动力学

不考虑产物的吸附，式(5.2.48)可写为

$$V = k \frac{a_A c_A \cdot a_B c_B}{(1 + a_A c_A + a_B c_B)^2} \tag{5.2.49}$$

若 $a_A c_A + a_B c_B \gg 1$，催化剂被饱和，

$$V = k \frac{a_A c_A \cdot a_B c_B}{(a_A c_A + a_B c_B)^2} \tag{5.2.50}$$

当 $a_A c_A = a_B c_B$ 时，V 最大。在最大值时，吸附系数与浓度成反比：

$$\frac{a_B}{a_A} = \frac{c_A}{c_B} \tag{5.2.51}$$

若 $a_A c_A + a_B c_B \ll 1$，反应物覆盖度很小，

$$V = k a_A c_A \cdot a_B c_B = k' c_A c_B$$

式中，$k' = k a_A a_B$，总反应为二级，对于 A 和 B 分别为表观一级反应。

$$E_a = E_{真} - \Delta H_A - \Delta H_B \tag{5.2.52}$$

过程中反应动力学

$$V = k \frac{a_A c_A \cdot a_B c_B}{(1 + a_A c_A + a_B c_B + a_p c_p)^2} \tag{5.2.53}$$

若 $a_p c_p \gg 1 + a_A c_A + a_B c_B$，产物吸附很强，

$$V = k \frac{a_A c_A \cdot a_B c_B}{(a_p c_p)^2}$$

$$V = k' \frac{c_A c_B}{c_p^2} \tag{5.2.54}$$

式中，$k' = k \frac{a_A a_B}{a_p^2}$，对 A、B 为一级反应，对产物 P 为负二级反应。

某些动力学是很有意义的，如零级反应、一级反应和二级反应，具有明显的特征，为用实验测定提供了根据。对于表观零级反应，其速率与浓度无关，每克催化剂上的反应转化率只取决于时间。在一定时间内和一定量的催化剂上，此转化率与使用的反应器类型无关。无论是使用静态的或动态操作的具有均匀浓度分布的反应器，或是使用具有浓度梯度的反应器，其转化率都相同。

对某个反应物为表观一级的反应，反应速率随反应物的浓度或分压呈线性变化；如果是几个反应物参与反应，可用减少级数的实验方法来研究每个反应物的影响。

(2)几种典型的复杂反应

三种基本类型的复杂反应，即对峙反应、平行反应和连续反应，都是两个基元反应的组合。

对峙反应

$$A \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} B$$

一般速率表达式可写为

$$V_1 = k_1 \frac{a_A c_A}{1 + a_A c_A + a_B c_B} \tag{5.2.55}$$

$$V_{-1} = k_{-1} \frac{a_B c_B}{1 + a_A c_A + a_B c_B} \tag{5.2.56}$$

净的反应速率等于正逆反应的速率之差：

$$V = V_1 - V_{-1} = \frac{k_1 a_A c_A - k_{-1} a_B c_B}{1 + a_A c_A + a_B c_B} \tag{5.2.57}$$

达到平衡时，正逆反应速率相等，于是

$$k_1 a_A c_A = k_{-1} a_B c_B$$

或者
$$K_c = \frac{c_B}{c_A} = \frac{k_1 a_A}{k_{-1} a_B} = \frac{k'_1}{k'_{-1}} \tag{5.2.58}$$

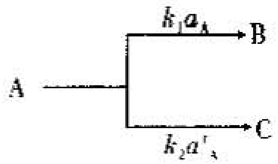
式中,$k'_1 = k_1 a_A$,$k'_{-1} = k_{-1} a_B$。式(5.2.58)说明,经验平衡常数 K_c 等于正、逆反应的活性之比。因此可以得到如下的推论:

①假如已经确切地了解正反应动力学规律,就可借助于对平衡常数的认识推断出反应的动力学;

②对正反应最好的催化剂,对逆反应也是最好

平行反应

对于下面类型的一级平行反应



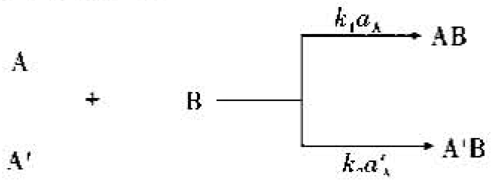
A 消失的速率为生成 B 和 C 的速率之和,即

$$-\frac{dc_A}{dt} = \frac{dc_B}{dt} + \frac{dc_C}{dt} = (k_1 a_A + k_2 a'_A)\frac{a_A c_A}{1 + \sum a_i c_i} \tag{5.2.59}$$

假定这一对反应的级数相同,但发生在催化剂的两种不同类型吸附位上(a 和 a')。常见的情况是,在任何时刻生成产物都与其反应活性成比例

$$\frac{c_B}{c_C} = \frac{k_1 a_A}{k_2 a'_A} = \frac{k'_1}{k'_2} \tag{5.2.60}$$

对于下面类型的相互竞争的反应,如



共同的反应物 B 的消失速率为反应物 A 和 A'消失速率之和。假如两个反应对于 A 和 A'的级数皆为 1,于是得到:

$$\frac{dc_A}{dc_{A'}} = \frac{k_1 a_A c_A}{k_2 a'_A c_{A'}} \tag{5.2.61}$$

将上式积分得

$$\frac{k_1 a_A}{k_2 a'_A} = \frac{\lg(c_{A_0}/c_A)}{\lg(c_{A'_0}/c_{A'})} = \frac{\lg\frac{1}{1-x}}{\lg\frac{1}{1-x'}} \tag{5.2.62}$$

式中,c_{A_0} 和 $c_{A'_0}$ 为 A 和 A'的起始浓度;x 和 x' 为竞争反应的转化率。

连续反应

对于下面类型的一级连续反应

$$\mathrm{A}\xrightarrow[k_A \cdot a_A]{X}\mathrm{B}\xrightarrow[k_B \cdot a_B]{X}\mathrm{C}$$

式中，X 为共同的反应物。

只考察中间化合有 B 的浓度，随着起始反应物 A 的浓度以及反应活性比值（$K=\frac{k_B a_B}{k_A a_A}$）变化的表达式

$$c_B=\frac{1}{K-1}\left[c_A-c_{A_0}\left(\frac{c_A}{c_{A_0}}\right)^K\right] \tag{5.2.63}$$

这个表达式可以测定中间产物在反应过程中随反应物变化的情况。

综上所述，不难看出，多相催化动力学与化学动力学的区别在于：导出方式不同，前者应用的是表面质量作用定律；速率常数的值不同，前者多一个吸附系数；在不同的条件下前者有不同的表达形式。然而，当不考虑扩散的影响，而且吸附和脱附很快时，多相催化动力学与化学动力学速率表达式的形式是相同的，这就是结论。

6. 上述动力学表达式的局限性

上面给出的速率表达式描述的是没有任何内外扩散限制时，反应在固体催化剂上进行的情况。这些表达式建立在兰缪尔－欣谢伍德机理之上，但应当指出，这个理论作了若干简化假设。假定分子是以统计的方式吸附在催化剂的均匀表面上，实际上并非完全如此。同一种分子，在某些情况下，可以形成不同类型的表面配合物。构成活性表面的各个晶面并不具有同样的电子密度，因此也不具有相同的活性。吸附热也不是常数，而是随着表面覆盖度的增加而下降。另外还曾假定，反应只是在被吸附分子之间进行，而不包括可能发生的气相分子与被吸附的分子之间的相互作用，例如在某些氧化反应中发生的情况。除了与兰缪尔－欣谢伍德理论有关的简化假设之外，还应指出另外两个局限性。

在计算每克催化剂上的反应速率时实际上已经假定，反应速率与催化剂的质量成正比，扩散的制约作用并未考虑。实际上，应当将反应速率与每平方米活性表面（假如可以测定的话）关联起来；即便是这样，在一些金属催化剂上进行的结构敏感反应，也能显示随着晶粒大小及其结晶完善程度的不同而造成的“表面性质”的差别。

我们还曾假定，吸附的进行并不伴随着分子的离解，实际上并不经常是这样。

尽管有这么多简化假设，并不妨碍上述各速率表达式的应用。这些表达式可以从形式上描述在固体催化剂上没有扩散制约时大多数反应的进程。

5.3 化学动力学与物理动力学共同作用，颗粒级的传质现象

在多相催化中，经常有这样的情况，当化学反应在吸附相中进行得很快时，反应物气流不足以保证在所有活性表面附近的压力（或浓度）与均匀相中大致相等。因此在均匀相与催化剂的颗粒中心产生了浓度梯度。如果反应具有热效应，还会有明显的温度梯度，这些都是由吸附相中的化学反应造成的（见图 5.3.1）。

为了表达实验结果，就需要建立新的表观速率表达式。这些表达式必须同时考虑到浓度梯度和温度梯度以及它们与均匀流体相中的物理化学条件的关系。而这些物理化学

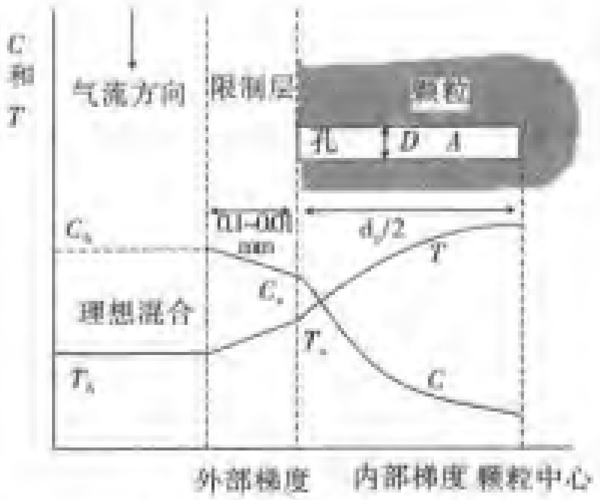


图 5.3.1　放热反应中的内扩散制约作用

此图表示均匀相（C_b，T_b）到催化剂表面（C_s，T_s）以及进入催化剂颗粒的内部（C，T）时反应物浓度和温度的变化情况

条件必须是可以进行实验测定的。

人们力求确定，简单情况下当有扩散限制作用介入时，速率方程所能采取的形式。这样就可以选择操作参数，使扩散速率增加，以便更好地利用催化剂本身具有的潜在活性。

1. 颗粒内扩散的限制作用

有效系数 η：假定 R 为与催化剂颗粒有关的反应速率，即有颗粒内扩散制约时，实验上测定的反应速率，R^* 为没有颗粒内扩散制约时的反应速率，定义

$$\eta \overset{\text{def}}{=\!=} \frac{R}{R^*} \tag{5.3.1}$$

式中，η 叫有效系数，也叫有效因子。图 5.3.2 用非常简略的方式表示出在催化剂颗粒的内部在有无扩散限制时，反应物浓度变化的差别。

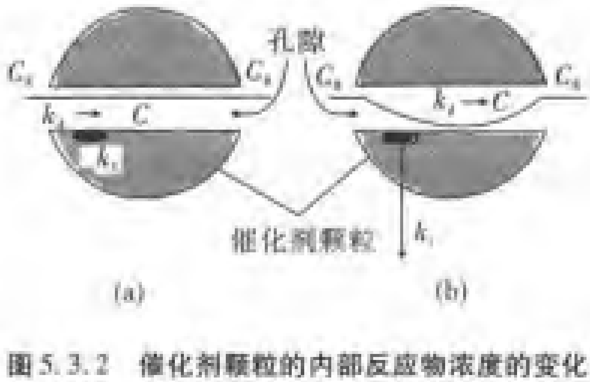


图 5.3.2　催化剂颗粒的内部反应物浓度的变化

（a）没有扩散制约的情况；（b）扩散制约存在的情况；k_d：假定的扩散系数；k_i：每平方米表面上的速率常数

在图5.3.2(a)情况下：$k_d \gg k_t S$，C_S在颗粒内保持不变，$C \approx C_S$；在5.3.2(b)情况下：$k_d \ll k_t S$，当由颗粒外到颗粒内时，C 值下降，$C < C_S$，颗粒内部没有足够的反应物传送进来，以至不能在最大的效率下工作。

在(a)情况下，催化剂颗粒内部反应物的消耗速率对于一级表观反应，可以写为

$$R_1^* = Vv\rho_g = k_t Sv\rho_g C_s$$

式中，V 为比速率；v 为颗粒体积，ρ_g为颗粒密度。

在(b)情况下，反应表观速率表达式在催化剂颗粒内部应当考虑到内扩散的制约作用。于是可写为

$$R = \eta_1 R_1^*$$

η_1包含着扩散速率对一级化学反应速率影响所带来的变化。

在不可逆、等温、表观一级反应这样简单的情况下，并且是在球形催化剂颗粒上进行的气相反应，η 的表达式可以从梯勒－韦勒尔(Thiele－Wheeler)理论中推导出来，形式如下

$$\eta_1 = \frac{R_1}{R_1^*} = \frac{3}{\varphi_1}\left(\frac{1}{\tanh\varphi_1} - \frac{1}{\varphi_1}\right) \tag{5.3.2}$$

式中，φ_1 为一无因次数，被称为梯勒(Thiele)模数；tanh 为双曲正切函数，可以展成级数，$\tanh x = x - \frac{1}{3}x^3 + \frac{2}{15}x^5 - \cdots$。实际上梯勒模数 φ_1 为反应速率与扩散速率相对大小的衡量尺度，可以用下式表示：

$$\varphi_1 = \frac{d_p}{2}\sqrt{\frac{k_t\rho_g SC}{D_e C}} = \frac{d_p}{2}\sqrt{\frac{k_t\rho_g S}{D_e}} \tag{5.3.3}$$

式中，k_t 为本征速率常数，即每平方米催化剂(或活性相)上的固有活性；S 为催化剂比表面积，单位为 m^2/g；$k_t S$ 之积为每克催化剂上的活性，即 $k_t S = V$；d_p 为体积为 V 的球形颗粒的直径，$d_p/2$ 为球的形状因子；ρ_g 为催化剂的颗粒密度；D_e 为孔中反应物的有效扩散系数。

图5.3.3 给出了 η_1 随 φ_1 的变化，当 φ_1 的数值比较低时定义为化学反应区，φ_1 的值比较高时反应处于扩散区中。在两个区之间为中间地带，在中间区反应速率与物质扩散速率不相上下。

有效扩散系数 D_e 与各种类型的扩散有关，特别是分子扩散 D_m以及在小孔中的努森(Knudsen)D_k：

$$D_e^{-1} = (D_k)_e^{-1} + (D_m)_e^{-1}$$

式中，

$$(D_k)_e = \varepsilon_g \frac{D_k}{\tau}$$

$$(D_m)_e = \varepsilon_g \frac{D_m}{\tau}$$

$(D_k)_e$ 和$(D_m)_e$ 是在孔中的有效扩散系数，其值随着催化剂颗粒的孔隙度 ε_g 增大而增大，但随着孔的弯曲度增大而减小。这个系数包含了所有类型的情况，即不仅把整个孔隙看做按照气流方向规则排列的平行圆筒，而且孔的形状及其截面积都是变化的，并在催化

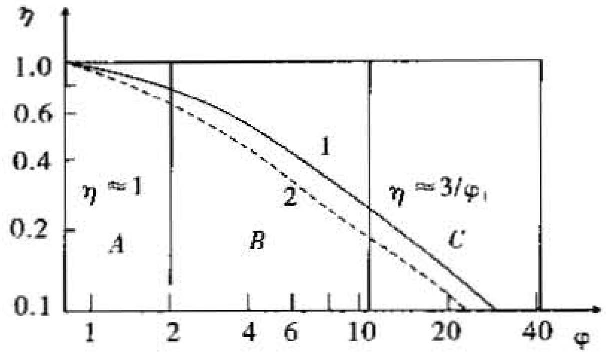


图5.3.3　η与φ在球形颗粒中的关系图

(1 一级;2. 二级)

A－化学动力学区;B－过渡区;C－扩散区

剂的颗粒内部的所有的方向上取向,实际上,D_e是由实验测定的。

在化学反应区,η_1接近于1,所以

$$R_1 \approx R_1^* = Vv\rho_g = \frac{1}{6}\pi d_p^3 \rho_g k_i S C_s \tag{5.3.4}$$

式中,V为比速率,每克催化剂上的活性;k_i为本征速率常数,即每平方米催化剂(或活性相)上的固有活性;S为催化剂比表面积,单位为m^2/g,$k_i S$之积为每克催化剂上的活性,即$k_i S = V$;v为催化剂的颗粒体积,$v = 1/6 \cdot \pi d_p^3$;ρ_g为催化剂的颗粒密度;C_S为颗粒外表面附近的浓度,数值在无外扩散时与C_b相等。

在扩散区,η趋近于$3/\varphi_1$,R_1的表达式为

$$R = \frac{3}{\varphi_1} R_1^* \tag{5.3.5}$$

考虑到式(5.3.3),式(5.3.4),就得到

$$R_1 = \pi d_p^2 \sqrt{D_e \rho_g k_i S} \cdot C_s \tag{5.3.6}$$

比速率V的数值(换算为每克催化剂)可由下式得出:

$$V = \frac{R_1}{v\rho_g} = \frac{6}{d_p}\sqrt{\frac{D_e k_i S}{\rho_g}} C_s \tag{5.3.7}$$

由式(5.3.7)可以得出如下推论。

(1)当扩散的限制作用非常明显时,测定的速率仍然与化学活性有关,因为它与$\sqrt{k_i S}$成正比;在这种情况下,活化能的数值接近于整个过程为化学反应控制时活化能的一半。

(2)在给定的化学活性k_i和比表面S下,为了提高催化剂的效率,就应减小d_p、降低ρ_g(也就是增加孔体积)以及增大D_e。增大D_e可通过提高孔隙度,有时是通过提高大孔度来实现的。

(3)在复杂反应的情况下,内扩散的限制作用也可引起选择性的变化,这就是在两个反应扩散速率不同的竞争反应中所观察到的情况,特别是在连续反应$A \longrightarrow B \longrightarrow C$中,C为欲得产物时更是如此。在后一种情况下,当由化学反应区过渡到扩散区时,对比式(5.3.4)和(5.3.6),可得选择性由数值$k_B a_B / k_A a_A$变为$\sqrt{K}$。

反之，对另外的复杂反应，例如具有同样级数的平行反应，内扩散存在不会造成选择性的变化。

对于级数为 n 的化学反应($n \neq 1$)，R 的表达式变得更为复杂，但仍可定义一个有效系数 η_n，它是梯勒模数 φ_n 的函数，例如：

$$\varphi_n = (\text{形状系数})\sqrt{\frac{\text{反应速度}}{\text{扩散速度}}}$$

形状系数中包含着催化剂的形态(球形为 $d_p/2$)，计算表明，$\eta = \eta(\varphi)$ 曲线的形式与化学反应的级数(图 5.3.3)以及使用催化剂的形态关系不大。

假如反应具有热效应，并有很大的热焓变化，于是在催化剂颗粒的内部产生一个温度梯度，这就使 η_1 和 φ_1 之间关系复杂化，例如图 5.3.4 在一级放热反应时所表示的那样；而对于等温反应，η_1 的数值总是小于 1。可以看出，对于急剧的放热反应，并且热导率(λ)很小，在扩散速率与反应速率同数量级时，η_1 会变得远远大于 1。当扩散的制约作用变得非常显著时，η_1 又变得与 φ_1 成反比。

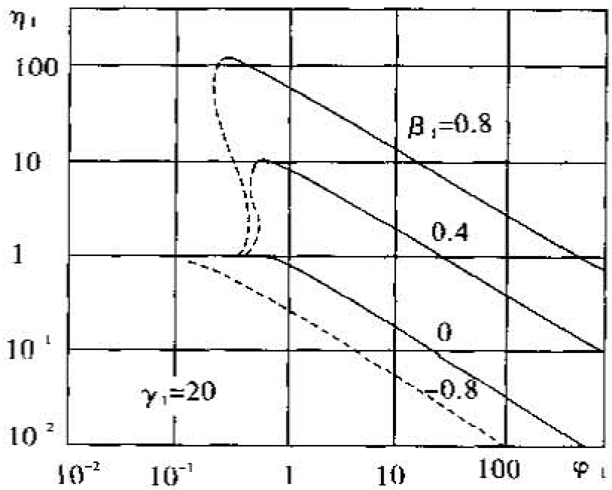


图 5.3.4　等温一级反应在球形颗粒内部的效率图

(活化能 $E = 82\ \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$，$T_h = 500\ \text{K}$)

假如反应伴随着焓变，在催化剂颗粒的内部就产生一个温度梯度。由热量衡算的公式出发，就可阐明温度梯度与催化剂外表面温度 T_h 之间的关系：

$$D_e(C_s - C_h)(-\Delta H) = \lambda(T_h - T_s)$$

式中，λ 为孔隙固体的导热率。在这种情况下，R 的表达式以及由之而来的 η_1 的表达式变得复杂起来。但只要记住，对于一级反应 η_1 变为取决于下面三个因素：

φ_1：梯勒模数

γ_1：活化能参数

$$\gamma_1 = \frac{E_1}{RT_s}$$

β_1：吸收或产生热量的参数

$$\beta_1 = \frac{C_s D_e}{\lambda T_s}(-\Delta H)$$

由上述可以得出结论：η 在某些 φ_1 时，也就是当反应速率与扩散速率同数量级时，可以变得显著大于1。

2. 颗粒外扩散的限制作用

应当及时指出，在颗粒内传质的情况下，表观速率表达式写作颗粒外表面上浓度 C_s 和温度 T_s 的函数。在没有外扩散限制时，C_s 和 T_s 的值等于均匀相中的 C_b 和 T_b，因而是可以测定的。但如存在着颗粒外扩散的限制作用，就必须通过限制层，并且必须将 C_s 和 T_s 表示为 C_b 和 T_b 的函数，如图5.3.5。

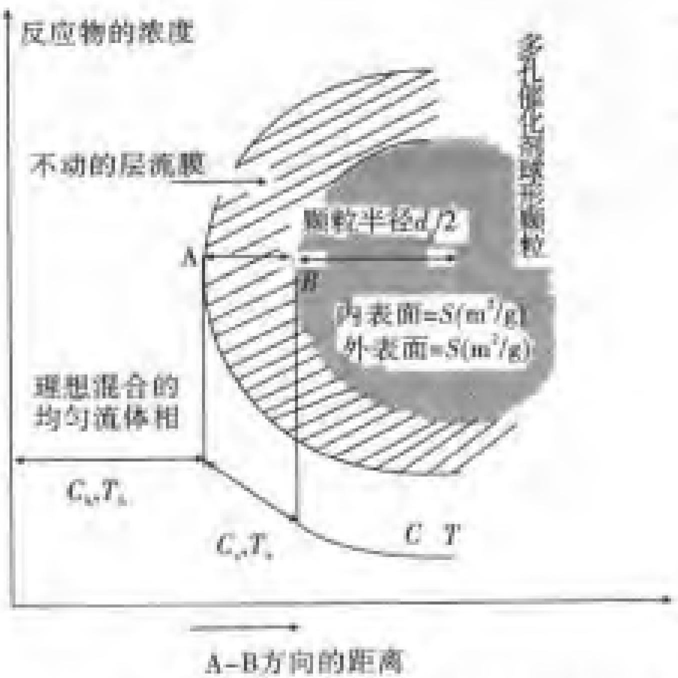


图5.3.5 通过球形颗粒催化剂周围固定滞流层的粒外扩散限制作用

（图的下部表示当反应物从均匀相到颗粒表面以及颗粒内部的浓度变化）

假定 A_s 代表单位催化床层体积内催化剂的外表面，则单位体积内的反应速率(r)就等于通过 A_s 的反应物的气流量。对一级的等温反应就得到下面的恒等式系列：

$$r = V\rho_r = \eta_1 k_i S\rho_r C_s = k_g A_s (C_b - C_s) \tag{5.3.8}$$

式中，ρ_r 为催化剂床层的比重（堆积密度）；k_g 为反应物通过滞流层的传质系数。

式(5.3.8)可将 C_s 表示为实验上可以测定的 C_b 的函数：

$$C_s = \frac{k_g A_s C_b}{k_g A_s + \eta_1 k_i S\rho_r} \tag{5.3.9}$$

并且可将反应速率表示为 C_b 的函数：

$$r = V\rho_r = \eta_1 k_i S\rho_r \frac{k_g A_s}{k_g A_s + \eta_1 k_i S\rho_r} C_b \tag{5.3.10}$$

或者

$$r=\frac{C_b}{\frac{1}{k_sA_s}+\frac{1}{\eta_1 k_t S\rho_r}}=\frac{C_b}{\frac{1}{k_sA_s}+\frac{1}{k_t}} \tag{5.3.11}$$

式中,$k_t=\eta_1 k_t S\rho_r$,k_t 为单位反应体积内的表观速率常数,这是在没有外扩散限制时测定的。

如果 $k_sA_s \gg k_t$,外扩散的限制作用就可忽略不计,于是就可得出下面一系列表观速率表达式:

$$r=k_tC_b=\eta_1 k_t S\rho_r C_b\text{(单位催化床层体积)} \tag{5.3.12}$$

$$V=\frac{r}{\rho_r}=\eta_1 k_t SC_b\text{(单位重量)} \tag{5.3.13}$$

假如 $k_sA_s \ll k_t$,这时是滞流层中的传质现象(在稳定状态时)限制着整个过程的速率。反应的表观速率可用下式来表示:

$$r=k_sA_sC_b \tag{5.3.14}$$

以及

$$V=\frac{k_sA_s}{\rho_r}C_b \tag{5.3.15}$$

在球形颗粒的情况下,就可得到:

$$A_s=\frac{\rho_r}{\rho_g}\cdot\frac{6}{d_p} \tag{5.3.16}$$

而比速率的表达式则为:

$$V=\frac{6}{\rho_g d_p}k_sC_b \tag{5.3.17}$$

式(5.3.17)表明,为了改善颗粒外的传质过程,必须减小颗粒的大小,增大扩散系数的数值 k_s。这个式子可用附表 5.3.1 和 5.3.2 给出的因次分析的方法进行计算。于是反应速率可以写为下面的简化形式:

$$V=2.2B_1\frac{u^{0.6}}{\varepsilon\rho_g d_p^{1.4}}C_b \tag{5.3.18}$$

式中,B_1 为气体反应物的特征常数;ε 为催化剂床层的空隙;u 为催化剂床层中气体的表面线速率。

可以看出,为了增大表观反应速率,就必须增大 u 并减小 d_p(当 C_b 的值为一定时)。

假如反应不是等温的,就在催化剂颗粒的外表面和均匀相之间产生温度梯度,同时还形成一个浓度梯度,通过滞流层的热量衡算公式可以写为:

$$k_s(C_b-C_s)(-\Delta H)=h(T_s-T_b) \tag{5.3.19}$$

式中,h 为导热系数。与稳态的物料衡算结合起来,这个公式可以将 T_s 表示为 T_b 的函数,并可测定温度梯度对反应速率的影响。实际上,外扩散的速率对温度变化敏感的程度比起内扩散速率,特别是化学反应的速率要小得多。

还应当指出,只要竞争反应物的扩散特性保持不变,外扩散的控制就不会改变在催化剂颗粒外表面上进行反应的选择性。

3. **催化过程中限制步骤的测定**

一个反应的表观速率可能取决于微观动力学的各个步骤，如化学作用，反应物的内部传质以及外部传质等。表5.3.4给出了当不同的步骤是整个过程的限制步骤时，表观动力学的一些特征值。

表5.3.4 气相反应中各种类型动力学比较

	活化能	级数	颗粒大小影响	线速率的影响
化学动力区	E	n	无	无
内扩散区	$E/2$	$(n+1)/2$	$1/d_p$	无
外扩散区	$E<40\ \mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$	1	$1/d_p^{1.4}$	$u^{0.6}$

上面给出的表观速率的详细表达式，可使化工工程师将实验结果精确地放大到工业规模。对于化学家来说，可以用来阐明化学作用的机理，并以此为根据，选择适当的实验条件，减小传质过程的干扰。

(1)外扩散限制的测定和消除

用流动法测定催化剂的活性时，要考虑外扩散的阻滞作用。为了避免外扩散的影响，应当使流体处于湍流条件，因为层流容易产生外扩散对过程速率的阻滞。反应是否存在外扩散的影响，可通过下述简单的试验查明。

安排两个试验，在两个反应器中催化剂的装量不等，在其他相同的条件下，用不同的气流速率进行反应，测定随气流变化的转化率，见图5.3.6。

若以V表示催化剂的体积装量，F表示气流速率，试验2中催化剂的装量是试验1的两倍，则可能出现三种情况，只有出现(1)的情况时，才说明试验中不存在外扩散的影响。

若在高压反应釜中测定催化剂的活性，同样也必须考虑外扩散的阻滞作用。为了避免外扩散的影响，应当使搅拌速率大于某一最低值。反应釜中是否存在外扩散的影响，可通过改变搅拌速率的试验查明，测定转化率随搅拌速率的变化情况，见图5.3.7。

在外扩散限制时，转化率随搅拌速率上升而增大。当在反应控制时，转化率不随搅拌的增大而变化。以转化率对搅拌速率作图，斜线和水平线的转折点就是测定活性时所应采用的最低搅拌速率。

值得讨论的是，当外扩散控制时，反应的活化能一般都小于$40\ \mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$。但反过来，如果实验测定某一反应的活化能小于$40\ \mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$，不能就说，该反应一定属于外扩散控制。因为表观活化能往往是各基元反应的活化能按一定规则组合而成，往往是它们的代数和。如果基元反应包含有强放热反应，活化能还可能是负值。活化能的概念只有对基元反应才有明确的物理意义。因此应该具体问题具体分析。

(2)内扩散限制的测定和消除

内扩散对反应的阻滞作用和催化剂的宏观结构(颗粒度、孔径分布、比表面等)密切相关。根据反应体系和催化剂微孔结构的不同，粒内各点浓度和温度的不均匀程度也不同，反应速率实际上是催化剂内各点浓度和温度的函数。如果没有内扩散制约，催化剂内

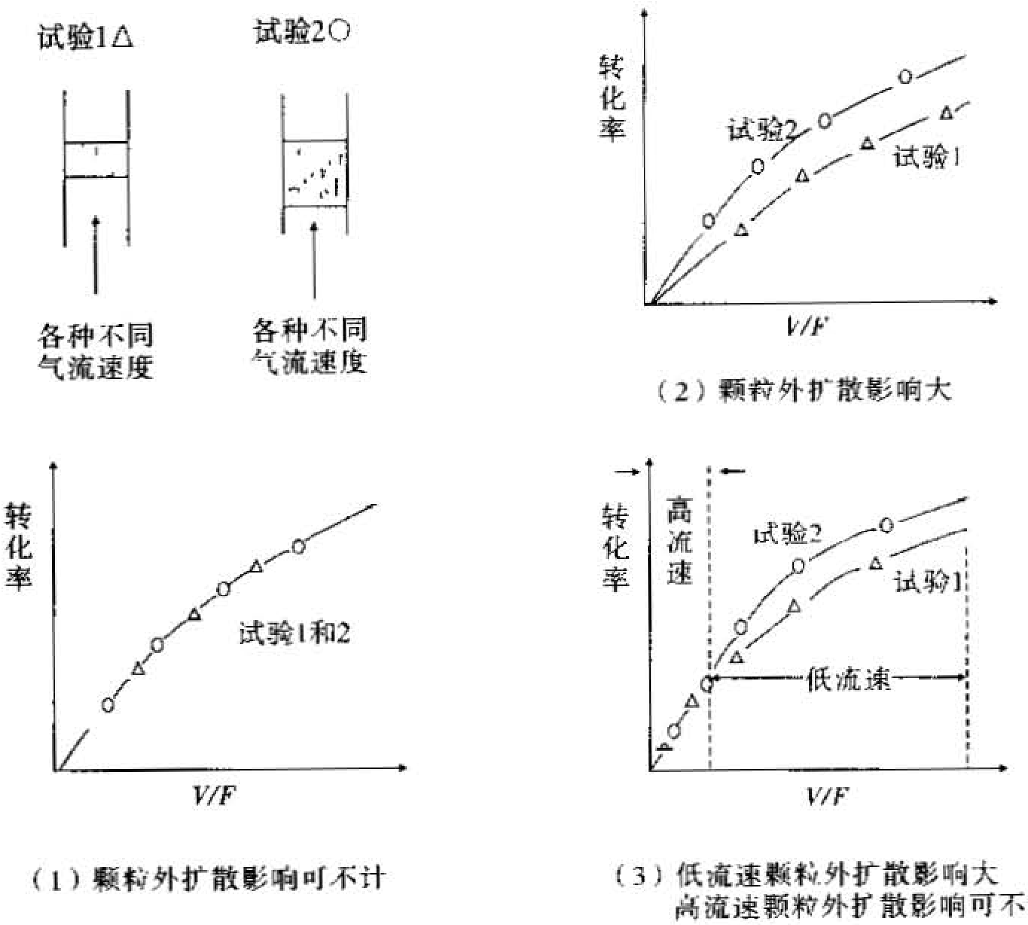


图 5.3 6　有无外扩散影响的试验方法

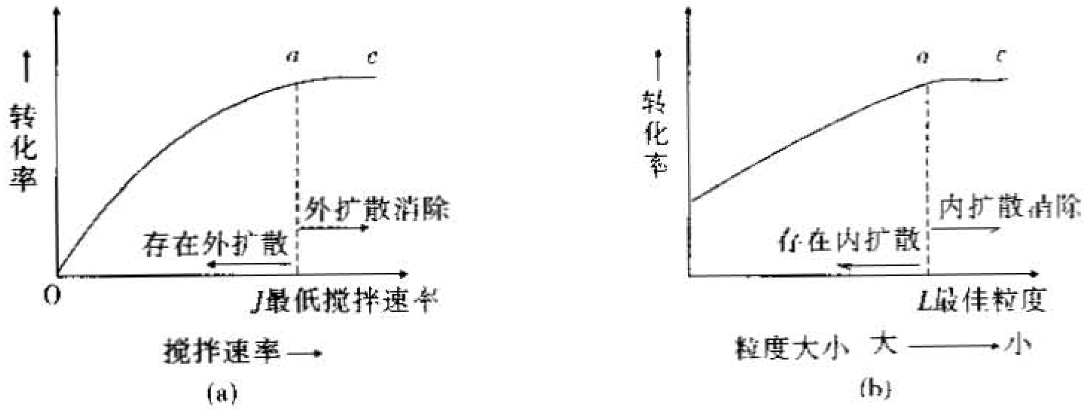


图 5 3 7　转化率随搅拌速率和粒度大小变化的关系曲线

(a)搅拌达到 J 值时，转化率不随搅拌速率的增大而增加，说明已经消除了外扩散。由此要提高催化剂的效率，搅拌速率至少应在 J 以上

(b)粒度小到 L 值时，转化率不随粒度的减小而增加，说明已经消除了内扩散。由此要提高催化剂的效率，粒度至少应在 L 以下

各点的浓度和温度与其表面上的浓度和温度相等，此时测得的反应速率 R^* 是本征反应速率。如果有内扩散制约，则测得的反应速率 R 一般低于 R^*，因此定义了效率因子 η，见式

(5.3.1)。利用催化剂的效率因子 η 就可求得有内扩散存在时的反应速率 R,即催化剂的表观活性。换言之,考虑内扩散对反应速率的影响就转化为对有效因子的测定和计算。

工业催化剂的催化活性可用三个参数的乘积表示:

$$A_t = a_s \cdot S \cdot \eta \tag{5.3.20}$$

式中,A_t 为单位体积催化剂的活性;S 为单位体积催化剂的总表面积;a_s 为单位表面积催化剂的比活性;η 为催化剂内表面的利用率。

当反应级数为 n 时,对于球形颗粒催化剂,η 可用另一种形式表示:

$$\eta = \frac{1}{h_s}\left[\frac{1}{\tanh(3h_s)} - \frac{1}{3h_s}\right] = \frac{3}{\varphi_s}\left[\frac{1}{\tanh\varphi_s} - \frac{1}{\varphi_s}\right] \tag{5.3.21}$$

式中的 $h_s(=\varphi_s/3)$ 是一个无因次模数,称为梯勒(Thiele)模数,它描述了反应速率与扩散速率的相对关系,也包含了催化剂颗粒大小、颗粒密度、比表面积等宏观物性对它的影响:

$$h_s = \frac{R}{3}\sqrt{\frac{\rho_p S_g k_s C_A^{\,n-1}}{D_s}} = \frac{R}{3}\sqrt{\frac{k_v C_A^{\,n-1}}{D_s}} \tag{5.3.22}$$

式中,ρ_p 为催化剂的颗粒密度,单位为 $g \cdot cm^{-3}$;S_g 为催化剂比表面积,单位为 $m^2 \cdot g^{-1}$;k_s 为以催化剂单位面积表示的速率常数;k_v 为以催化剂单位体积表示的速率常数,$k_v = \rho_p S_g k_s$;D_s 为球形颗粒催化剂的总有效扩散系数,当以 D 表示单位孔截面的扩散系数时,D_s 与 D 的关系为 $D_s = \frac{1}{2}\rho_p V_g D$,单位为 $cm^2 \cdot s^{-1}$;V_g 为每克催化剂的孔体积 $cm^3 \cdot g^{-1}$;C_A 为反应物 A 的浓度;n 为反应级数;R 为球形催化剂颗粒半径。

当以 d 表示颗粒直径($=2R$),以$\bar{r}$表示孔隙的近似平均孔径,并等于 $2V_g/S_g$ 时,将 D_s 和$\bar{r}$代入上式,并当 $n=1$ 时,得到:

$$h_s = \frac{d}{3}\sqrt{\frac{k_s}{\bar{r}D}} \tag{5.3.23}$$

比较式(5.3.21)与式(5.3.23),可以看出:颗粒直径 d 大则 h_s 大、即内表面利用率降低;又对于小孔($\bar{r}$小),快反应(k 大),h_s 大而内表面利用率低,内扩散限制显著;反之,d 小、大孔,慢反应,内表面利用率高,当达到 $\eta=1$ 时,可以忽略内扩散的控制,是化学动力学区。

综上所述,多孔催化剂的活性与催化剂的内表面利用率成正比(即与催化剂的颗粒半径成反比,与有效扩散系数的平方根成正比)。这对实际工作具有重要指导意义。因为如果希望提高催化剂的生产能力,就必须减小催化剂的粒径,或者改变催化剂的孔结构,以便最大限度地增大有效扩散系数,又不降低比表面。

当反应在内扩散区进行时,在多孔催化剂颗粒内部,反应物受到扩散阻碍。这时观察到的催化剂的生产能力与其颗粒大小有关,粒度减小,生产能力增大。当粒径小到一定程度时,生产能力不再随之增加。这时过程就在动力学区进行了,这也是实验室里检验反应是否受扩散的影响的最常用和最简便的方法。具体地说,就是测定催化剂的活性随颗粒大小的变化关系,存在内扩散制约时,催化剂的活性随颗粒变小逐渐增大。颗粒小到一定程度,活性不再随粒度的减小而增大,说明在这种粒度下已经消除了内扩散,并由此可以确定催化剂的最佳粒度(图 5.3.7)。

结 论

动力学在两个领域具有重要作用，一是化工领域，动力学可以与操作条件最优化结合起来；二是化学领域，动力学是研究反应机理的基础性工作。实际上，动力学所起的作用范围要广泛得多。动力学表现为一定的数学方程，它是“定量化学的媒介语言”，以含蓄的方式使从事应用开发、技术推广的科技人员，将实验室成果推广到工业上；反之亦然。工业实验结果可以作为改进实验室工作或产生思想的基础。因此，无论是应用开发或理论研究，掌握多相催化动力学基础知识是必要的。

附 表

附表 5.3.1 无因次关系式

关系式	有效范围	含义
$J_D = \frac{k_G}{u}Sc^{2/3} = \frac{0.357}{\varepsilon Re^{0.359}}$	气体：$3 < Re < 2000$	J_D 和 J_H：(chilton 和 Colburn) 模拟
$J_D = \frac{k_l}{u}Sc^{2/3} = \frac{0.250}{\varepsilon Re^{0.31}}$	液体：$55 < Re < 1500$	$S_C = \frac{\mu}{\rho D}$：施密特(Schmidtl)无因次数
$J_D = \frac{k_l}{u}Sc^{2/3} = \frac{1.09}{\varepsilon Re^{0.667}}$	液体：$0.0016 < Re < 55$	$R_e = \frac{\mathrm{deup}}{\mu}$：雷诺(Reyndds)无因次数
$J_H = \frac{h}{C_p u \rho}Pr^{2/3} = 1.2J_D$	气体和液体：$15 < Re < 1500$	$Pr = \frac{C_p\mu}{\lambda}$：普郎道(Prandl)无因次数

附表 5.3.2 在等粒度球形颗粒床层的情况下计算 A_S

单位催化剂床层体积的质量（堆积比重）	ρ_t
颗粒比重	ρ_g
等价直径（为 d_e）颗粒的质量	$m = 1/6 \cdot \pi d_e^2 \rho_g$
质量为 ρ_t 的 1 cm^3 床中含有颗粒的数目 N，例如直径为	$N = 6\rho_t / \pi d_e^3 \rho_g$
d_e 的 N 个颗粒的外表面积 A_S 由右式得出：	$A_s = 6\rho_t / \pi d_e^3 \rho_g \cdot \pi d_e^2$
这就是	$A_s = \rho_t / \rho_g \cdot 6 / d_e$
根据颗粒之间空隙度 ε 的表达式	$\varepsilon = (1/\rho_t - 1/\rho_g) \cdot \rho_t$
最后得到	$A_s = 6(1-\varepsilon)/d_e$

附表 5.3.3 k_S 和 V 的测定

对于等温一级反应，反应是在催化剂球粒上面的气相进行。与气相传质过程有关的奇尔顿－科尔伯恩(Chilton－Colburn)类似式可以写作：

$$J_D = \frac{k_S}{u} Sc^{2/3} = \frac{0.357}{\varepsilon Re^{0.35}} \qquad \text{当 } 3 < Re < 2\,000 \text{ 时}$$

式中，$S_C = \frac{\mu}{\rho D}$施密特(Schmidt)数(无因次)；μ 为气体黏度；ρ 为气体的密度；D 为分子的扩散特性。

$Re = \frac{d_p u \rho}{\mu}$雷诺数(无因次)；$d_p$ 为颗粒直径；u 为流体的表面线速度或空反应器中气体的线速度。

$\varepsilon = \left(\frac{1}{\rho_t} - \frac{1}{\rho_g}\right)\rho_t$ 催化剂床层的空隙百分比。

ρ_t 为催化剂床层的堆积比重；ρ_g 为颗粒比重。

由此得出：$k_S = 0.357 \cdot u^{0.64}\left(\frac{1}{\varepsilon d_p^{0.36}}\right) \cdot \left(\frac{\rho^{0.3} \cdot D^{0.66}}{\mu^{0.3}}\right)$

以及 $V = \frac{6k_S C_b}{\rho_g d_p} = 0.357u^{0.64}\left(\frac{6}{\varepsilon \rho_g d_p^{1.36}}\right) \cdot \left(\frac{\rho^{0.3} \cdot D^{0.66}}{\mu^{0.3}}\right) \cdot C_b$

或者 $V = 0.357B_1 \cdot B_2 u^{0.64} \cdot C_b$

式中：$B_1 = \frac{\rho^{0.3} \cdot D^{0.66}}{\mu^{0.3}}$；气流的特征常数；$B_2 = \frac{6}{\varepsilon \rho_g d_p^{1.36}}$；催化剂的形状特征；$u$ 为取决于反应器几何特征的表面线性速度($u = F/S$，F 为气体的体积空速，S 为反应器的截面积)

由此，作为一级近似可以得到

$$V = 2.2B_1 \frac{u^{0.6}}{\varepsilon \rho_g d_p^{1.4}} C_b$$

附表 5.3.4 反应速率的各种定义

符号	定义	应用
V_N	每个活性中心上的反应速率或周转数(toun over)：单位时间内反应物所能接近的每个活性中心进行反应分子的数目。单位为 mol·原子$^{-1}$·s^{-1}	化学动力学：研究反应机理，了解单位表面上可接近活性中心数目(N)的必要性
V_t	本征速率(固有速率)：每平方米催化表面上的反应速率，单位为 mol·m^{-2}·s^{-1} $V_t = V_N \cdot N$，N 为每平方米上活性中心的数目	化学动力学：研究反应机理，当 N 不能测定时应用它
V	比速率：每克催化剂上的反应速率，单位为mol·g^{-1}·s^{-1}；在化学动力学区域内 $V = V_t S = V_N N S$，S 的单位为m^2·g^{-1}	化学动力学与物理动力学
R	体积为 V 的催化剂颗粒上反应速率，单位为 mol·cm^{-3}·s^{-1} $R = V\rho_g$	研究颗粒内的扩散现象
r	单位催化剂床层体积中的反应速率，单位为 mol·cm^{-3}·s^{-1}；$r = V$	研究颗粒外的扩散现象，化学工程

附表 5.3.5　应用符号的意义

符号	定义	单位
A_s	单位反应体积内流体－固体界面的面积	m^2/m^3
b_i	化合物 i 的吸附系数	P^{-1}或C^{-1}
c_b	均匀相中反应物的浓度，可以测定的浓度	$mol \cdot m^{-3}$
c_s	颗粒外表面上反应物的浓度	$mol \cdot m^{-3}$
D_k	努森（Knudsen）扩散系数	$m^2 \cdot s^{-1}$
$(D_k)_e$	努森有效扩散系数	$m^2 \cdot s^{-1}$
D_m	分子扩散系数或分子扩散率	
$(D_m)_e$	有效分子扩散系数	$m^2 \cdot s^{-1}$
d_p	球形颗粒直径	m
E	活化能	$J \cdot mol^{-1}$
F	反应物的进料体积（反应物的体积流速）	$m^3 \cdot s^{-1}$
G	反应流体的重量流速 $= u\rho$	$kg \cdot s^{-1} \cdot m^{-2}$
h	传热系数	$J \cdot m^{-1} \cdot s^{-1} \cdot K^{-1}$
k	每克催化剂上的速率常数	取决于反应级数
k_1	每平方米活化表面上的速率常数（当活性表面无法测量时，也可是每平方米总表面上的速率常数）；化学反应的本征速率常数	取决于反应级数
k_v	没有外扩散限制时测定的、单位反应体积的速率常数	取决于反应级数
k_s	围绕着固体流体膜内的质量传递系数	$m \cdot s^{-1}$
r	单位反应体积内反应的表观速率	$mol \cdot m^{-3} \cdot s^{-1}$
R	催化剂颗粒的反应速率	$mol \cdot m^{-3} \cdot s^{-1}$
S	催化剂的表面积	$m^2 \cdot g^{-1}$
s	颗粒的外表面	$m^2 \cdot g^{-1}$
u	反应流体的表面线速度（空反应器中反应物的线速度）	$m \cdot s^{-1}$
V	催化剂床层体积	m^3
v	催化剂颗粒体积	m^3
[illegible]	每克催化剂的比速度	$mol \cdot g^{-1} \cdot s^{-1}$
VVH	空间速度 $= F/V$	s^{-1}
ε	催化剂床层的空隙百分比	
ε_s	催化剂颗粒的颗粒的百分比 = 孔体积/v	
η	有效系数	
θ	接触时间 = 1/VVHs	

续附表 5.3.5

符号	定义	单位
λ	固体的导热率	$J \cdot m^{-1} \cdot s^{-1} \cdot K^{-1}$
μ	黏度	$g \cdot m^{-1} \cdot s$
ρ_g	催化剂颗粒的比重(颗粒密度)	$kg \cdot m^{-3}$
ρ_r	催化剂床层的比重(堆积密度)	$kg \cdot m^{-3}$
ρ	反应物体积的比重	$kg \cdot m^{-3}$
$\sigma_A \sigma_B$	化合物 A,B 的表面覆盖度	
σ_1	未覆盖的表面百分数	
τ	弯曲度系数	
φ	梯勒模数	
Φ	用实验可以测定的或可计算的数值表示的梯勒模数	
Re	雷诺数	
Sc	施密特(Schmidt)数	

练习题

一、选择题

1. 有关吸附与多相催化的基本概念,以下表述不正确的是

(A)吸附是多相催化的必经步骤,是多相催化研究的出发点

(B)吸附本质在于化学键力和范德华力

(C)吸附强度过大或过小都对催化反应不利

(D)吸附和产物的脱附是多相催化决速步骤

2. 有关物理吸附和化学吸附的概念,表述不正确的是

(A)物理吸附类似于气体的凝聚,靠的是范德华力,任何固体皆可吸附任何气体

(B)物理吸附一般无选择性,可以是单分子层,也可以是多分子层

(C)化学吸附类似于化学反应,本质在于化学键力,具有选择性

(D)物理吸附和化学吸附都能催化化学反应

3. 在吸附过程中,热力学函数的改变总是

(A)$\Delta G<0,\Delta H<0,\Delta S>0$　　(B)$\Delta G<0,\Delta H<0,\Delta S<0$

(C)$\Delta G<0,\Delta H>0,\Delta S>0$　　(D)$\Delta G>0,\Delta H<0,\Delta S<0$

4. 有关温度对吸附的影响,表述不正确的是

(A)一般物理吸附受温度的影响很小,吸附活化能与气体的液化热相近

(B)化学吸附受温度的影响较大,吸附活化能与化学反应差不多是同一个数量级

(C)温度升高,不利于化学吸附

(D)物理吸附,温度升高,吸附和解吸速率都加快

5. 有关吸附对催化作用的影响,表述不正确的是

(A)物理吸附没有电子的转移,没有化学键的生成与破坏,没有原子的重排等

(B)化学吸附涉及到化学键的断裂、原子的重排,其效应极类似于将分子激发到第一激发态

(C)化学吸附键合的模型,包括几何效应和电子效应

(D)物理吸附不能改变随后进行的化学吸附的活化能

6. 化学吸附对催化作用的影响,表述不正确的是

(A)化学吸附吸附速率越高,对催化反应越有利

(B)化学吸附稳定性越高,对催化反应越有利

(C)化学吸附太强则会形成毒物使活性中心不能再生

(D)具有较快的吸附速率、适中的吸附强度的催化剂有利于催化反应

7. 下面哪一条不能支持活性中心理论?

(A)只须吸附某些微量的杂质,催化剂就中毒而失去活性

(B)催化剂使用一定时间会失活

(C)表面不同的部分可以有不同的催化选择性

(D)随着表面覆盖度的增加,吸附热逐渐降低

8. 下面哪一条支持多位理论

(A)苯加氢和环己烷脱氢,只有原子的排布呈六角形,且原子间距与苯加氢和环己烷原子间距接近,才具有较好的催化作用

(B)高温能使催化剂活性受到破坏

(C)有一些催化剂,活性与比表面积大小有关

(D)一些催化剂可以再生

9. 关于晶格的不规整性与催化活性的关系,不恰当的叙述是

(A)晶格的不规整性指晶格缺陷和位错。晶格缺陷分为点缺陷、线缺陷和面缺陷,位错指线缺陷。实际晶体由多块小晶粒拼嵌而成,颗粒边界常构成面缺陷。位错分螺旋位错、堆垛层错等

(B)晶格的不规整性与催化活性没有必然联系

(C)在位错处和表面点缺陷处,原子的几何排布与表面其他地方不同,表面原子间距结合立体化学特性,对决定催化活性是重要的因素

(D)与位错和缺陷相联系的表面点,能够发生固体电子性能的修饰,影响催化活性

10. 有关现代技术研究发现,下面叙述不正确的是

(A)金属催化剂的活性,反映的是反应区间的动态过程

(B)晶格间距等表达的只能是催化体系所需要的某种几何参数

(C)金属吸附气体后会发生重排,发生原子迁移和原子间距增大

(D)可以观察到催化剂表面上的发生的真实过程

11. 有关传质与催化剂特性的描述,下面叙述不正确的是

(A)固体催化剂起重要作用的是它的表面,而不是它的体相

(B)本征活性是每平方米活性和表面上固有的活性

(C)本征活性高，活性表面大，催化效果就一定好

(D)多相催化，传质对催化效果有很大影响

12. 下面叙述不正确的是

(A)外扩散是指反应物分子通过滞流层到达催化剂颗粒外表面的传质现象

(B)内扩散是指反应物分子由外表面进入孔中内表面的传质现象。内扩散分为普通扩散和努森扩散，普通扩散以分子之间的碰撞为特征，努森扩散以分子与器壁的碰撞为特征

(C)催化反应主要发生在外表面上

(D)在任何情况下，表观反应速率不可能高于反应物的最大扩散速率

13. 关于吸附热等温式的说法，不正确的是

(A)兰缪尔吸附等温式与弗伦德利希吸附等温式，既适用于物理吸附又适用于化学吸附。吸附可以是单分子层，也可以是多分子层

(B)乔姆金公式只适用于覆盖度不大的化学吸附。化学吸附都是单分子层的

(C)兰缪尔等温式比弗伦德利希吸附等温式所适用的范围要大一些

(D)BET 吸附等温式只适用于多层的物理吸附

14. 关于吸附热与表面覆盖度的关系，不正确的是

(A)兰缪尔吸附假定吸附热与表面覆盖度大小无关

(B)弗伦德利希吸附假定吸附热随表面覆盖度增加呈指数函数形式下降

(C)乔姆金吸附热假定吸附热随覆盖度呈线性下降

(D)BET 吸附假定第一层吸附热与以后各层吸附热相同

15. 下面哪一个不属于兰缪尔吸附等温式？

(A)$\frac{p}{V}=\frac{1}{V_m a}+\frac{p}{V_m}$　　(B)$\theta=\frac{a^{1/2}p^{1/2}}{1+a^{1/2}p^{1/2}}$

(C)$\theta_i=\frac{a_i p_i}{1+\sum a_i p_i}$　　(D)$\frac{x}{m}=k'\cdot p^{\frac{1}{n}}$

16. 关于五种类型的吸附等温线，下面描述不正确的是

(A)当吸附剂仅有 2 ~ 3 nm 以下的微孔时，吸附等温线为 Ⅰ 型，呈现出饱和吸附状态

(B)当吸附剂孔径范围大于 5 nm，吸附等温线 Ⅱ 型和 Ⅲ 型，呈现出不饱和吸附状态

(C)当吸附剂孔径范围在 2 ~ 5 nm 之间，吸附等温线为Ⅳ型和Ⅴ型，且脱附等温线与吸附等温线不重合，因而伴随有滞后环，对应的孔结构的形状多是两端都开口的管状毛细孔

(D)吸附等温线前半段向上凸和向下凹不能提供吸附质和吸附剂相互作用的有关信息

17. 关于温度对吸附速率和吸附平衡的影响，下面描述不正确的是

(A)温度对吸附和脱附速率的影响，遵从阿伦尼乌斯公式

(B)温度对吸附平衡常数的影响，遵从化学反应等压式

(C)吸附热规定为脱附活化能减去吸附活化能，吸附总是放热的

(D)吸附热的规定为吸热为正,放热为负

18. 关于吸附热,下面描述不正确的是

(A)催化剂表面上恒温地吸附某一定量的气体时所放出的热叫做积分吸附热,实际上是各种不同覆盖程度下微分吸附热的平均值

(B)在已经吸附了一定量的气体(q)以后,在催化剂上再吸附少量的气体 δq,所放出的热量为 δQ,于是$(\delta Q/\delta q)_T$叫做吸附量为 q 时的微分吸附热。微分吸附热也随覆盖度而变化

(C)利用一组等量线和克劳修斯-克拉贝龙方程可以求得微分吸附热

(D)气体在各种金属表面上的无解离化学吸附的焓变就是键焓,因此可以比较键焓的大小比较吸附强弱

19. 关于双分子反应的两种历程,下面描述不正确的是

(A)两种被吸附的粒子之间的反应称为兰谬尔-欣谢伍德历程(L-H)

(B)吸附在表面上的粒子和气态分子之间的反应称为里迪尔历程(Ridel)

(C)对于表面反应为控速步骤的双分子反应,如果在速率与某一反应物分压曲线中有极大值出现,可以确定是 L-H 历程,若只趋向于一极限值,可以确定是 Ridel 历程

(D)同一个反应历程,在不同的实验条件下,具有相同的动力学方程式

20. 在推导多相催化中化学动力学速率表达式时进行了假设,下面哪一条不在假设之列?

(A)反应遵从兰缪尔-欣谢伍德历程

(B)表面反应物浓度遵从兰缪尔公式,且吸附分子不解离,表面反应遵从质量作用定律

(C)表面反应物浓度等于流体相中本体浓度

(D)表面各处的电子密度和几何因素不同

21. 已知速率方程为:$r=\dfrac{k_1p_A}{1+(k_{-2}/k_2+1)a_Bp_B}$,下面结论错误的是

(A)若 B 的吸附程度很小,反应对 A 为一级

(B)若 B 的吸附程度很大,反应对 A 为一级,对 B 为负一级

(C)若反应物 B 在催化剂表面属于中等程度吸附,则反应无级数可言

(D)表观活化能可以由各基元反应活化能求得

22. 关于几种典型的复杂反应,哪个结论不正确?

(A)对于对峙反应,对正反应最好的催化剂,对逆反应也是最好

(B)对于平行反应,利用催化剂可以调变催化剂的选择性

(C)对于连续反应,若中间产物是目的产物,反应时间越长,目的产物越多

(D)对于无决速步的复杂反应,可以应用稳态近似推导速率方程

23. 当内扩散的限制作用非常明显时,下列说法中错误的是

(A)测定的反应速率与催化剂的本征活性无关

(B)表观活化能的数值接近于本征反应活化能的一半

(C)可引起选择性的变化

(D)可以通过减小颗粒度,降低颗粒密度,提高孔隙度提高催化剂的效率

24. 当外扩散的限制作用非常明显时,下列说法中错误的是

(A)为了增大表观反应速率,就必须增大反应物流体的线速度

(B)为了改善颗粒外的传质过程,必须减小颗粒的大小,增大扩散系数

(C)一般为表观一级反应,且不会改变在催化剂颗粒外表面上进行反应的选择性

(D)外扩散的速率对温度变化敏感的程度比起内扩散速率,特别是化学反应的速率要大

25. 下列有关有效系数 η 和梯勒模数 φ 的概念,不正确的是

(A)φ 是反应速率与扩散速率相对大小的量度,扩散速率愈小,φ 值愈大,形状因子愈大,φ 值愈大。η 是内扩散制约程度的一种量度,内扩散制约愈严重,η 愈小

(B)φ 值愈大,有效系数 η 愈大

(C)对于一级反应,一般在化学反应区 $\varphi<2$,η_1 接近于1,在扩散区,$\varphi>10$,$\eta_1\approx 3/\varphi$

(D)η 和 φ 都与反应级数有关

26. 下面哪一个实验事实可以说明消除了内扩散的影响?

(A)流动体系中,表观反应速率随反应物流体的线速度的增加不变

(B)表观反应速率随固体催化剂颗粒度的减小没有明显变化

(C)在高压釜内的多相催化反应,增加搅拌速率,反应物的转化率不变

(D)增大空速,表观反应速率增加

二、计算与推导题

1. 对于单位质量的催化剂,例如1 g,在一定温度下,反应 A ⟶P 的速率表达式为

$$v=k\sigma_{\mathrm{A}}$$

如果用兰缪尔公式将 σ_{A} 表示为均相压力或浓度的函数,则速率表达式可表示为:

$$v=\frac{ka_{\mathrm{A}}c_{\mathrm{A}}}{1+a_{\mathrm{A}}c_{\mathrm{A}}+a_{\mathrm{P}}c_{\mathrm{P}}}$$

试说明在一定条件下,该反应可简化为零级反应和一级反应,并给出表观活化能与基元活化能及吸附热之间的关系。

2. 在某一温度下,铜粉对氢气的吸附是单分子层吸附,服从兰缪尔吸附等温式,其具体形式为 $V=1.36p/(0.5+p)$,式中 V 是铜粉对氢气的吸附量(标准状况下,其单位为 $\mathrm{cm^3\cdot g^{-1}}$,$p$ 是氢气压力)。

(1)求该温度下表面上铺满单分子层时,1 g 铜粉吸附氢分子的个数。

(2)被铜粉吸附的氢气密度可视作与液态氢的密度相同,均为 $0.07\ \mathrm{g\cdot cm^{-3}}$;

$$\text{氢分子的截面积}=(\text{氢分子体积})^{2/3}$$

求1 g 铜粉的表面积(氢原子量为1.008)。

3. 设体系中有两个反应物 A(g) 和 B(g) 在某种催化剂上反应,如果 B 不吸附,而 A 在固体催化剂表面被吸附,并服从兰缪尔吸附等温式。其反应机理可表示为:

$$\mathrm{A+K}\underset{\text{脱附}}{\overset{\text{吸附}}{\rightleftharpoons}}\mathrm{AK}$$

$$\mathrm{AK+B}\longrightarrow \mathrm{X}(\text{产物})+\mathrm{K}$$

若表面反应为控制步骤：

(1)试推导该反应的速率公式。

(2)p_A很大时，该反应为几级反应？

4. 丁二烯与氟在某一催化剂上进行氟化反应，已知氟在该催化剂上的吸附服从兰缪尔吸附等温式，丁二烯在该催化剂上的吸附服从弗伦德利希吸附等温式（$q = kp^{1/n}$），其中 $n = 2$。假设丁二烯与氟在催化剂上的反应为控制步骤，试写出其反应的速率方程。

5. 在不可逆、等温表观一级反应，并且是在球形催化剂上进行的气相反应。设 V 为比速率，即每克催化剂上的活性，k_i 为本征速率常数，即每平方米催化剂上的固有活性。S 为催化剂比表面积，单位为 $m^2 \cdot g^{-1}$，v 为催化剂的颗粒体积，d_p 为颗粒直径，ρ_g 催化剂的颗粒密度。从 c_S 为颗粒外表面附近的浓度，数值在无外扩散时与 c_b 相等。试推导：

(1)在化学反应区中，η_1 接近于1，表观速率 R_1 的表达式为

$$R_1 \approx R_1^* = Vv\rho_g = \frac{1}{6}\pi d_p^3 \rho_g k_i S c_s$$

(2)在扩散区，η 趋近于 $3/\varphi_1$，R_1 的表达式为

$$V = \frac{\rho_1}{v\rho_g} = \frac{6}{d_p}\sqrt{\frac{D_e k_i S}{\rho_g}} c_s$$

综合练习题

综合练习题一

一、选择题

1. 1 mol、373 K、p^0 下的水经下列两个不同过程达到 373 K、p^0 下的水汽，

(1)等温等压可逆蒸发;(2)真空蒸发。这两个过程中功和热的关系为

(A) $W_1 > W_2, Q_1 > Q_2$　　(B) $W_1 < W_2, Q_1 < Q_2$

(C) $W_1 = W_2, Q_1 = Q_2$　　(D) $W_1 > W_2, Q_1 < Q_2$

2. 苯在一个刚性的绝热容器中燃烧 $C_6H_6(l) + 15/2\ O_2(g) = 6CO_2(g) + 3H_2O(g)$，则

(A) $\Delta U = 0, \Delta H < 0,\ Q = 0$　　(B) $\Delta U = 0, \Delta H > 0,\ W = 0$

(C) $\Delta U = 0, \Delta H = 0,\ Q = 0$　　(D) $\Delta U \neq 0, \Delta H \neq 0,\ Q = 0$

3. 热力学第一定律以 $dU = \delta Q - p dV$ 表示时，它是用于

(A) 理想气体的可逆过程　　(B) 封闭体系只做体积功的过程

(C) 理想气体的等压过程　　(D) 封闭体系的等压过程

4. 理想气体反应 $0 = \sum \nu_B(B)$ 在 $T_1 \sim T_2$ 的温度区间内，各物质均无相变，且 $\Delta C_p < 0$ ($\Delta C_p = \sum \nu_B C_{p,m}(B)$)，则在此温度区间内，反应摩尔焓变 $\Delta_r H_m$ 随温度升高而

(A)增大　　(B)减小

(C)不变　　(D)无法确定其变化

5. 25 ℃时，$H_2O(l) \rightarrow H_2O(g)$ 的 $\Delta_{vap} G_m^0 = 44.02\ kJ \cdot mol^{-1}$，但实际上 $H_2O(l)$ 在 25 ℃及 101 325 Pa 压力下的空气中一般都会慢慢蒸发，从热力学上分析，这是由于

(A) 对于这种过程，吉氏函数不能作判据

(B) 应当用 $\Delta_{vap} G_m$ 而不是 $\Delta_{vap} G_m^0$ 作判据

(C) 应当用 ΔF^0 作判据

(D) 只能用 ΔS_0 作判据

6. 任一稳定单质在任何温度下的标准生成自由能

(A)根据规定为零　　(B)根据自由能定义应为零

(C)根据规定不一定为零　　(D)根据自由能定义不一定为零

7. 下列四个偏微商中既是化学势又是偏摩尔数量的是

(A) $(\partial U/\partial n_B)_{S,p,n_C}$　　(B) $(\partial H/\partial n_B)_{S,p,n_C}$

(C) $(\partial F/\partial n_B)_{T,p,n_C}$　　(D) $(\partial G/\partial n_B)_{T,p,n_C}$

8. 有 4 种含不同溶质相同浓度 $m = 1\ mol \cdot kg^{-1}$ 的水溶液，分别测定其沸点，沸点升得最高的是

(A) $Al_2(SO_4)_3$　　(B) $MgSO_4$

(C) K_2SO_4　　(D) $C_6H_5SO_3H$

9. 函数与分子配分函数的关系式对于定域子体系和离域子体系都相同的是

(A) G, F, S　　(B) U, H, S

(C) U, H, C_v　　(D) H, G, C_v

10. 粒子的配分函数 q 是

(A) 一个粒子的

(B) 对一个粒子的玻尔兹曼因子求和

(C) 对粒子的简并度和玻尔兹曼因子求和

(D) 对一个粒子的所有可能状态的玻尔兹曼因子求和

11. 某体系有 1 mol NO 分子，每个分子有两种可能的排列方式，即 NO 和 ON，也可将体系视为 NO 和 ON 的混合物，在 0 K 下，该体系的熵值为

(A) 0　　(B) $k\ln2$

(C) $R\ln2$　　(D) $2k\ln2$

12. 相点附近，其蒸发热和熔化热分别为 $44.82\ kJ \cdot mol^{-1}$ 和 $5.994\ kJ \cdot mol^{-1}$。则在三相点附近冰的升华热约为

(A) $38.83\ kJ \cdot mol^{-1}$　　(B) $50.81\ kJ \cdot mol^{-1}$

(C) $-38.83\ kJ \cdot mol^{-1}$　　(D) $-50.81\ kJ \cdot mol^{-1}$

13. 0 ℃到 100 ℃的范围内液态水的蒸气压 p 与 T 的关系为 $\lg(p/Pa) = -2\,265/T + 11.101$，某高原地区的气压只有 59 995 Pa，则该地区水的沸点为

(A) 358.2 K　　(B) 85.2 K

(C) 358.2 ℃　　(D) 373 K

14. 增大压力能使平衡向生成物方向移动的反应是

(A) $CaCO_3(s) = CaO(s) + CO_2(g)$

(B) $CO(g) + H_2O(g) = CO_2(g) + H_2(g)$

(C) $3H_2(g) + N_2(g) = 2NH_3(g)$

(D) $2H_2O(g) = 2H_2(g) + O_2(g)$

15. 298 K 时，反应 $CaCO_3(s) = CaO(s) + CO_2(g)$ 的 $\Delta G^\circ_m = 130.17\ kJ/mol$。为了使 $CaCO_3$ 顺利分解，可采取的最合适的措施是

(A) 增加 $CaCO_3$ 的量　　(B) 降低 CO_2 的压力，减少 CaO 的量

(C) 降低温度和 CO_2 的压力　　(D) 升高温度，降低 CO_2 的压力

16. 电解质溶液中离子迁移数 (t_i) 与离子电迁移率 (U_i) 成正比，当温度与溶液浓度一定时，离子电迁移率是一定的，则 25 ℃时，$0.1\ mol \cdot L^{-1}$ NaOH 中 Na^+ 的迁移数 (t_1) 与 $0.1\ mol \cdot L^{-1}$ NaCl 溶液中 Na^+ 的迁移数 (t_2) 两者之间的关系为

(A) 相等　　(B) $t_1 > t_2$

(C) $t_1 < t_2$　　(D) 无法比较

17. 由研究氢超电势的大量实验事实中总结了一个经验式 $\eta = a + b\lg(j/[j])$。它说明氢超电势(η)与电流密度(j)之间的定量关系(式中 a,b 均为常数)。这个经验式适用于

(A) 电化学步骤是整个电极反应的控制步骤

(B) 气体的电极过程

(C) 浓差极化过程是整个电极反应的控制步骤

(D) 氢的电极过程

18. 离子独立运动定律适用于

(A)强电解质溶液 (B) 弱电解质溶液

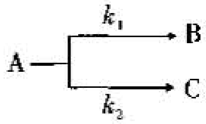
(C) 无限稀电解质溶液 (D) 理想稀溶液

19. 质量数为 210 的钚同位素进行 β 放射,经 14 d 后,同位素活性降低 6.85%。此同位素的半衰期为

(A)3.6 d (B)270.8 d

(C)7.2 d (D)135.9 d

20. 平行反应



中,$k_1 = 10/\text{min}$,$k_2 = 20/\text{min}$,在反应过程中产物 B 和 C 浓度之比,[B]/[C]为

(A)1 (B)2

(C)0.5 (D)无法确定其变化

21. 一个化学体系吸收了光子之后,将引起下列哪种过程?

(A)引起化学反应 (B)产生荧光

(C)发生无辐射跃迁 (D) 过程不能确定

22. 有一露于空气中的圆球形液膜,若其直径是 2×10^{-3} m,比表面吉布斯函数为 0.7 $\text{J} \cdot \text{m}^{-2}$,则它所受的附加压力是

(A)1.4 kPa (B)2.8 kPa

(C)5.6 kPa (D)8.4 kPa

23. 物理吸附和化学吸附有许多不同之处,下面的说法中不正确的是

(A) 物理吸附是分子间力起作用,化学吸附是化学键力起作用

(B) 物理吸附有选择性,化学吸附无选择性

(C) 物理吸附速率快,化学吸附速率慢

(D) 物理吸附一般是单分子层或多分子层,化学吸附一般是单分子层

24. 液体在毛细管中上升的高度与下列哪一个因素无关?

(A) 大气压力 (B) 液体密度

(C) 重力加速度 (D) 温度

25. Donnan 平衡可以基本上消除,其主要方法是

(A) 降低小离子的浓度

(B) 降低大离子的浓度

(C) 在无大分子的溶液一侧，加入过量中性盐

(D) 升高温度，降低黏度

二、计算题

1. 计算下列过程的 Q、W、ΔU、ΔH、ΔS(体)、ΔS(环)、ΔS(孤)、ΔF、ΔG。

(1) 1 mol 理想气体由 300 K、101 325 Pa 恒外压 101 3250 Pa 等温压缩到终态。

(2) 36 g 100 ℃、101 325 Pa 的水蒸气在外压为 101 325 Pa 下凝结为 100 ℃、101 325 Pa 的水。已知水的 $\Delta_{vap}H = 40.5\ \mathrm{J \cdot K^{-1}}$，水蒸气可视为理想气体。

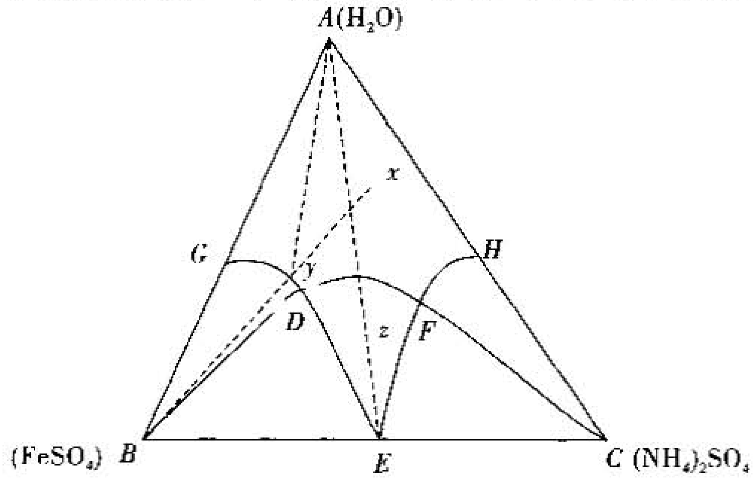
2. 二甲醚的气相分解反应是一级反应：

$$CH_3OCH_3(g) \rightarrow CH_4(g) + H_2(g) + CO(g)$$

504 ℃时把二甲醚充入真空反应器内，测得：反应到 777 s 时，器内压力为 65 061 Pa；反应无限长时间，器内压力为 124 123 Pa。计算 504 ℃时该反应的速率常数。

3. 已知在 298 K 时，平面上的饱和蒸气压为 3 167 Pa，请计算在相同温度下半径为 2 nm 的水滴表面的蒸气压为若干？设水的摩尔质量为 18.016 $\mathrm{kg \cdot mol^{-1}}$，密度为 $1 \times 10^3\ \mathrm{kg \cdot m^{-3}}$，水的表面张力为 0.071 9 $\mathrm{N \cdot m^{-1}}$。

4. $H_2O - FeSO_4 - (NH_4)_2SO_4$ 的三组分体系相图如下，请标出各区相态，x 代表体系状态点。现从 x 点出发制取复盐 M，请在相图上表示出采取的步骤，并作简要说明。



$H_2O - FeSO_4 - (NH_4)_2SO_4$ 三组分体系相图

5. 电池 Ag + AgAc(s) | Cu(Ac)$_2$(0.1 $\mathrm{mol \cdot kg^{-1}}$) | Cu(s) 的 E_1(298 K) = -0.372 V，E_2(308 K) = -0.374 V，在温度区间内，E 随 T 的变化是均匀的。

(1) 写出该电池的电极反应和电池反应；

(2) 计算该电池在 298 K 时的 $\Delta_r G_m$、$\Delta_r S_m$ 和 $\Delta_r H_m$。

6. 求反应

$$CO(g) + 2H_2(g) \longrightarrow CH_3OH(g)$$

在 500 ℃时的平衡常数(即标准平衡常数)。已知各物质在 25 ℃的标准生成热 $\Delta_f H_m^\theta$(即

标准摩尔生成焓 $\Delta_f H_m^0$)，标准熵 S^0(即 S_m^0)及 25 ℃ ~500 ℃的平均恒压热容 $C_{p,m}$ 如下：

物质	$\Delta_f H_m^0/(J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1})$	$S^0/(J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1})$	$C_{p,m}/(J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1})$
CO(g)	−110.54	197.90	30.83
H_2(g)	0	130.59	29.54
CH_3OH(g)	−201.17	239.70	62.56

7. N_2 的转动常数 $B = h/8\pi^2 I = 5.96 \times 10^{10}\ s^{-1}$，计算下列温度时，$J = 1$ 和 $J = 0$ 转动能级上的分子数之比：(1) 200 K；(2) $T \to \infty$；(3) $T \to 0$。已知：普朗克常数 $h = 6.626 \times 10^{-34}\ J \cdot s$，玻兹曼常数 $k = 1.381 \times 10^{-23}\ J \cdot K^{-1}$。

8. 气相反应

$$A(g) \longrightarrow B(g)$$

在恒容下进行，其速率常数 k 与温度 T 的关系由下式表示：

$$\ln(k/s) = 24.00 - 9\ 622/(T/K)$$

(1) 确定此反应的级数；

(2) 此反应的活化能为多少？

(3) 欲使 A(g) 在 10 min 内的转化率达到 90%，则反应温度该如何控制？

综合练习题二

一、选择题

1. 在绝热钢弹中，发生一个放热的分子数增加的化学反应，则

(A) $Q>0, W>0, \Delta U>0$　　(B) $Q=0, W=0, \Delta U>0$

(C) $Q=0, W=0, \Delta U=0$　　(D) $Q<0, W>0, \Delta U<0$

2. 实际气体经节流膨胀后，下述哪一组结论是正确的

(A) $Q<0, \Delta H=0, \Delta p<0$　　(B) $Q=0, \Delta H=0, \Delta T<0$

(C) $Q=0, \Delta H<0, \Delta p<0$　　(D) $Q=0, \Delta H=0, \Delta p<0$

3. $\Delta G \leqslant 0$ 作判据，判断变化过程的方向和限度时，适用于

(A)封闭体系恒温恒压不作非体积功的过程

(B)恒温恒压下的化学反应过程

(C)恒温恒压下的相变过程

(D)恒温恒压下电池放电过程

4. 对 n mol 理想气体 $\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_s$ 的值等于

(A) $\frac{V}{R}$　　(B) $\frac{V}{nR}$

(C) $\frac{V}{C_V}$　　(D) $\frac{V}{C_p}$

5. 从定义 $U=H-pV$ 出发推断下列关系式中不正确的是

(A) $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_p=\left(\frac{\partial H}{\partial V}\right)_p-P$　　(B) $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_p=C_p\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p-P$

(C) $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_p=\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p\cdot\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p-T$　　(D) $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_p=\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p-P$

6. 在一个循环过程中，物系经历了 i 步变化，则

(A) $\sum Q_i=0$　　(B) $\sum Q_i-\sum W_i=0$

(C) $\sum W_i=0$　　(D) $\sum Q_i+\sum W_i=0$

7. 在定温定压下，溶剂 A 和溶质 B 形成一定浓度的稀溶液，采用不同浓度的话，则

(A)溶液中 A 和 B 的活度不变　　(B)溶液中 A 和 B 的标准化学势不变

(C)溶液中 A 和 B 的活度系数不变　　(D)溶液中 A 和 B 的化学势值不变

8. 在 373.15 K 和 101 325 Pa 下水的化学位与水蒸气化学位的关系为

(A) μ(水) $=\mu$(汽)　　(B) μ(水) $<\mu$(汽)

(C) μ(水) $>\mu$(汽)　　(D) 无法确定

9. 关于宏观状态和微观状态的描述不正确的是

(A)宏观状态由体系宏观状态来描述

(B) 微观状态指某一瞬间的状态

(C)微观状态在经典力学中用相空间来描述，在量子力学中用波函数来描述

(D)微观状态数不是状态函数

10. 关于分布的描述不正确的是

(A)指 N 个粒子在许可能级上的一种分配

(B)指 N 个粒子在量子态上的一种分配

(C)定位体系和非定位体系的分布数相同

(D)描述一种分布需要一套分布数

11. 关于玻兹曼分布的描述不正确的是

(A) 玻兹曼分布是微观状态数最多的一种分布

(B) 玻兹曼分布是最概然分布

(C) 玻兹曼分布是宏观平衡分布

(D)定位体系和非定位体系的玻兹曼分布表达式不同

12. 对于与本身的蒸气处于平衡状态的液体,通过下列哪种作图法可获得一直线

(A) p 对 T　　(B) $\lg p/\mathrm{Pa}$ 对 T

(C) $\lg p/\mathrm{Pa}$ 对 $1/T$　　(D) $1/p$ 对 $\lg T/K$

13. 在相图上,当体系处于下列哪一点时只存在一个相

(A) 恒沸点　　(B) 熔点

(C) 临界点　　(D) 低共熔点

14. 理想气体反应平衡常数 K_x 与 K_c 的关系是

(A) $K_x = K_c(RT)$　　(B) $K_x = K_c p$

(C) $K_x = K_c(RT/p)$　　(D) $K_x = K_c(V/n_B)$

15. 涉及化合物的分解压力的下列表述中正确的是

(A) 各化合物都有特定的分解压力

(B) 化合物分解时，其分解压力必须等于外界压力

(C) 化合物分解压力越大，它越不易分解

(D) 化合物的分解压力与温度有关

16. 有下列溶液,其中摩尔电导率最大的是

(A)0.001 $\mathrm{mol \cdot kg^{-1}}$ KCl　　(B)0.001 $\mathrm{mol \cdot kg^{-1}}$ KOH

(C)0.001 $\mathrm{mol \cdot kg^{-1}}$ HCl　　(D)1.0 $\mathrm{mol \cdot kg^{-1}}$ KCl

17. 德拜－休克尔为了推导出“极限定律”,作了一些基本假定。下列假定不在他们的假定之列的是

(A) 溶液中导电的是离子而不是分子

(B) 任何浓度的强电解质都是完全电离的

(C) 离子之间以静电力相互作用，其间的吸引能大于它们的热运动能

(D) 在稀溶液中离子是刚性的圆球形点电荷，不极化

18. 将金属插入含该金属离子的溶液中，由于金属的溶解或溶液中金属离子在金属表面上沉积，可能使金属表面带上某种电荷，产生界面电势。若已知 Zn | $ZnSO_4$ 电极的标准电极电势 = −0.763 V，则金属锌表面上所带的电荷一定是

(A) 无法判断，可能是正电荷也可能是负电荷

(B) 负电荷

(C) 不带电荷，因为溶液始终是电中性的

(D) 正电荷

19. 质量作用定律适用于

(A) 对峙反应　　(B) 平行反应

(C) 连串反应　　(D) 基元反应

20. 气体反应的碰撞理论的要点是

(A) 气体分子可看成刚球，一经碰撞就能引起反应

(B) 反应分子必须互相碰撞且限于一定方向才能引起反应

(C) 反应物分子只要互相迎面碰撞就能引起反应

(D) 一对反应分子具有足够的能量的迎面碰撞才能引起反应

21. 某反应，反应物反应掉 5/9 是它反应掉 1/3 所需时间的 2 倍，这个反应是

(A)一级反应　　(B)1.5 级反应

(C)二级反应　　(D)零级反应

22. 对于理想的水平液面，其值为零的表面物理量是

(A) 表面能　　(B) 比表面吉布斯函数

(C) 表面张力　　(D) 附加压力

23. 表面张力是物质的表面性质，其值与很多因素有关，但是它与下列因素无关

(A) 温度　　(B) 压力

(C) 组成　　(D) 表面积

24. 对于有过量 KI 存在的 AgI 溶胶，下列电解质中聚沉能力最强者是

(A) NaCl　　(B) $FeCl_3$

(C) $K_3[Fe(CN)_6]$　　(D) $MgSO_4$

25. 关于乳化作用和乳化液，下面的阐述中正确的是

(A)对于指定的“油”和水，只能形成一种乳状液

(B)乳化液的类型与“油”与水的相对数量密切相关

(C)乳状液是热力学不稳定系统

(D)固体粉末作乳化剂时，若水对它的润湿能力强，则形成 *O/W* 型乳化液

二、计算题

1. 298 K、101.3 kPa 下，Zn 和 $CuSO_4$溶液的置换反应在可逆电池中进行，做电功 200 kJ，放热 6 kJ，求反应的 $\Delta_r U$、$\Delta_r H$、$\Delta_r F$、$\Delta_r S$、$\Delta_r G$(设反应前后的体积变化可忽略不计)。

2. 二氧化氮热分解反应 $2NO_2 = 2NO + O_2$，经测定有如下数据

初始浓度 $c_0/mol \cdot dm^{-3}$	初速率 $r_0/mol \cdot dm^{-3} \cdot s^{-1}$
0.022 5	0.003 3
0.016 2	0.001 6

请据此确定此反应级数。

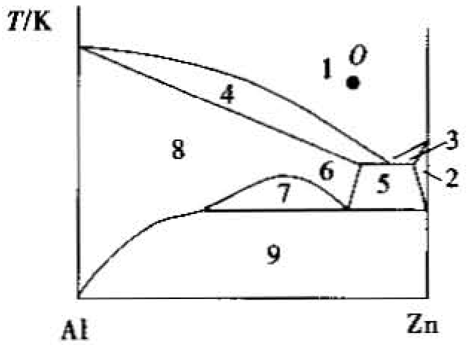
3. 已知下列电池的 E (298 K) = 0.223 V, $(\partial E/\partial T)_p = -0.65\ mV \cdot K^{-1}$,

$$(Pt)H_2(p^0)|H^+(a=1)\|KCl(a=1)|AgCl(s)-Ag(s)$$

(1)写出电池反应;

(2)计算与电池反应对应的 $\Delta_r G_m$, $\Delta_r S_m$, $\Delta_r H_m$

4. 下面是 Al－Zn 系统的液－固平衡相图。试在图中标出各相区存在的相(如是固相还应指出是何种固体)。画出 O 点所示系统的冷却曲线。



5. 在 298 K 时, 水－空气表面张力 $\sigma = 7.17\times10^{-2}\ N\cdot m^{-1}$, $(\partial\gamma/\partial T)_{p,A} = -1.57\times10^{-4}\ N\cdot m^{-1}\cdot K^{-1}$, 在 T, p 可逆地增加 2 cm^2 表面, 求体系所做的功 W 和熵变 ΔS。

6. 理想气体反应: $A(g)\rightarrow 2L(g)+M(g)$

已知数据如下:

气体	$\Delta_f H^0_{m,298K}$/kJ·mol^{-1}	$\Delta S^0_{m,298K}$/J·K^{-1}·mol^{-1}	$C_{p,m}=a+bT$	
			a/J·K^{-1}·mol^{-1}	$b\times10^3$/J·K^{-2}·mol^{-1}
A(g)	146.00	250.0	20.00	−2.00
L(g)	98.00	210.0	15.40	3.00
M(g)	73.00	150.0	8.00	−8.00

(1)利用上表数据计算下述结果:

$\Delta_r H^0_{m,298K}$ = ______kJ·mol^{-1};　　$\Delta_r S^0_{m,298K}$ = ______J·K^{-1}·mol^{-1};

$\Delta_r H^0_{m,423K}$ = ______kJ·mol^{-1};　　$\Delta_r S^0_{m,423K}$ = ______J·K^{-1}·mol^{-1};

$\Delta K^0_{p,423K}$ = ______。

(2)试判断:当 A(g),L(g),C(g)混合物中各物质的摩尔分数分别是 0.3,0.3,0.4 时,在 100 kPa,在 423 K 下,反应的方向是向______(填"左"或"右")(注:p^0 = 100 kPa)。

7. 计算甲醇反应 $CO_2 + 2H_2 = CH_3OH(g)$ 在 1 000 K 时平衡常数 K_p。已知下列数据:

	$-\{[G_m(T)-U_m(0\ K)]/T\}$/J·K^{-1}·mol^{-1}(T = 1 000 K 时)	$\Delta_f U_m(0\ K)$/kJ·mol^{-1}
CO_2	204.054	−113.831
H_2	136.894	0
CH_3OH	257.651	−190.246

8. 某药物的分解为一级反应，速率常数与温度的关系为：

$$\ln(k/\mathrm{h}^{-1}) = -8\,983/T(\mathrm{K}) + 20.40$$

(1) 求 30 ℃时的速率常数；

(2) 若此药物分解 30% 即无效，问在 30 ℃保存，有效期为多少？

(3) 欲使有效期延长到 2 年以上，保存温度不能超过多少？

综合练习题三

一、选择题

1. 1 mol 绝热可逆过程,功的计算公式正确的是哪些

(A) $C_{\mathrm{p}}(T_1 - T_2)$　　(B) $C_V(T_2 - T_1)$

(C) $(p_1V_1 - p_2V_2)/(\gamma - 1)$　　(D) $R(T_1 - T_2)/(\gamma - 1)$

2. 绝热体积恒定的容器内发生一化学反应,容器的温度和压力均增加。此过程

(A) $\Delta U = 0, \Delta H > 0$　　(B) $\Delta H > 0, \Delta S > 0$

(C) $\Delta H < 0, \Delta S > 0$　　(D) $\Delta F < 0, \Delta U > 0$

3. 1 mol 理想气体,温度升高 1 K 所做的功应是

(A) R/V　　(B) R

(C) $-R/p$　　(D) R/T

4. 2 mol $C_2H_5OH(l)$ 在正常沸点完全变为蒸气时，一组不变的热力学函数是

(A) 内能，焓，系统的熵变　　(B) 温度，总熵变，吉布斯函数

(C) 温度，总熵变，亥姆霍兹函数　　(D) 内能，温度，吉布斯函数

5. 若 $N_2(g)$ 和 $CO_2(g)$ 都视为理想气体，在等温等压下，1 mol $N_2(g)$ 和 2 mol $CO_2(g)$ 混合后不发生变化的一组热力学性质是

(A) U, H, V　　(B) G, H, V

(C) S, U, G　　(D) A, H, S

6. 气体进行绝热可逆膨胀

(A) $\Delta U = 0$　　(B) $\Delta S = 0$

(C) $\Delta F = 0$　　(D) $\Delta G = 0$

7. 非挥发性溶质溶于溶剂中形成稀溶液时,将引起

(A) 沸点升高　　(B) 熔点升高

(C) 蒸气压升高　　(D) 都不对

8. 可使 CO_2 气体在水中溶解度增大的方法是

(A) 高温高压　　(B) 低温高压

(C) 低温低压　　(D) 高温低压

9. 下列关于振动能谱 $\varepsilon_i = (v + 1/2)h\nu$ 的说法中不正确的是

(A) 该式只适用于单维谐振子

(B) 任意相邻两能级的差值都是一恒值

(C) 振动量子数只能是正整数(包括零)

(D) 振动能与温度无关

10. 研究统计热力学的基本方法是

(A) 对微观粒子的微观量求统计平均值

(B) 经典力学与量子力学相结合

(C) 对配分函数析因子

(D)微观结构与宏观性质相关联

11. 经典粒子的零点能标度选择不同时，不受影响的热力学函数是

(A)内能、焓、熵　　(B)熵、热容、压力

(C)热容、内能、吉布斯函数　　(D)吉布斯函数、亥姆霍兹函数、压力

12. 碘的三相点处在 115 ℃和 12 kPa 上，这意味着液态碘

(A)比固态碘密度大　　(B)在 115 ℃以上不能存在

(C)在大气压力下不能存在　　(D)不能有低于 12 kPa 的蒸气压

13. N_2的临界温度是 124 K，如果想要液化 N_2就必须

(A) 在恒温下增加压力　　(B) 在恒温下降低压力

(C) 在恒压下升高温度　　(D) 在恒压下降低温度

14. 对于化学平衡，以下说法中不正确的是

(A) 化学平衡时系统的热力学性质不随时间变化

(B)化学平衡态就是化学反应的限度

(C) 化学平衡时各物质的化学势相等

(D) 任何化学反应都有化学平衡态

15. 298 K 时，反应 $CaCO_3(s)$ ══ $CaO(s)+CO_2(g)$ 的 $\Delta G_m^0=130.17\ kJ\cdot mol^{-1}$，为了使 $CaCO_3$顺利分解，可采取的最合适的措施是

(A) 增加 $CaCO_3$的量　　(B) 降低 CO_2的压力，减少 CaO 的量

(C) 降低温度和 CO_2的压力　　(D) 升高温度，降低 CO_2的压力

16. 4 升 $BaCl_2$溶液中，共含 $BaCl_2$ 0.01 mol，该溶液的电导率为 0.58 $\Omega^{-1}\cdot m^{-1}$，其摩尔电导($\Omega^{-1}\cdot m^{-1}\cdot mol^{-1}$)为

(A)1.16　　(B)2.32×10^4

(C)1 160　　(D)2 320

17. 对于同一电解质的水溶液，当其浓度逐渐增加时，以下何种性质将随之增加

(A)在稀溶液范围内的电导率　　(B) 摩尔电导率

(C)电解质的离子平均活度系数　　(D) 离子淌度

18. 电极电势的改变可以改变电极反应的速率，其直接的原因是改变了

(A) 反应的活化能　　(B) 电极过程的超电势

(C) 活性粒子的化学势　　(D) 电极－溶液界面的双电层厚度

19. 一均相复合反应的历程是：

$$2A \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} B \qquad 快$$

$$A + C \underset{k_4}{\overset{k_3}{\rightleftharpoons}} D \qquad 快$$

$$D + B \xrightarrow{k_5} H + C \qquad 慢$$

该反应的速率常数为

(A) $k=k_1k_3k_5/(k_2k_4)$　　(B) $k=k_2k_4k_5/(k_1k_3)$

(C) $k = k_2k_4/(k_1k_3k_5)$　　　　　　　　(D) $k = k_1k_5/(k_2k_3k_4)$

20. 某反应的速度常数为 0.046 2 min^{-1}，若其反应物的初始浓度为 0.1 mol · L^{-1}，则反应的半衰期为

(A)216 min　　　　　　　　(B)15 min

(C)30 min　　　　　　　　(D)1.08 min

21. 当一反应物的初始浓度为 0.04 mol · L^{-1}时，反应的半衰期为 360 s，初始浓度为 0.024 mol · L^{-1}时，半衰期为 600 s，则此反应为

(A)0 级反应　　　　　　　　(B) 1.5 级反应

(C)2 级反应　　　　　　　　(D) 1 级反应

22. 溶液表面的吸附现象和固体表面的吸附现象的明显区别是

(A)固体表面的吸附量大，溶液表面的吸附量小

(B)溶液表面的吸附量大，固体表面的吸附量小

(C) 溶液表面可以产生负吸附，固体表面不产生负吸附

(D) 固体表面的吸附与压力有关，溶液表面的吸附与压力无关

23. 若天空云层中小水滴的大小发生变化时，一定是

(A) 大水滴变大，小水滴变小　　　　　　　　(B) 大水滴变小，小水滴变大

(C) 大小水滴都变大　　　　　　　　(D) 大小水滴都变小

24. 对于有过量 $AgNO_3$存在的 AgI 溶胶，下列电解质中聚沉能力最强者是

(A) NaCl　　　　　　　　(B) $FeCl_3$

(C) $K_3[Fe(CN)_6]$　　　　　　　　(D) $MgSO_4$

25. Donnan 平衡产生的本质原因是

(A) 溶剂分子比大离子小得多，能很快在膜两边均匀分布

(B) 溶液黏度大，大离子迁移速度快

(C) 小离子浓度大，影响大离子通过半透膜

(D) 大离子不能透过半透膜且因静电作用使小离子在膜两边浓度不同

二、计算题

1. 1 mol 水在 373 K、标准大气压 p^0 下等温向真空容器蒸发，使终态压力为 0.5 p^0，已知水在 p^0下的汽化热为 40.66 kJ · mol^{-1}，求该过程的 ΔU、ΔH、ΔS、ΔG 和 ΔF 各为多少？

2. 1 mol 锌蒸气在其沸点 907 ℃时凝结成液态锌，求该过程的 ΔU、ΔH、Q、W、ΔS、ΔG、ΔF。已知：锌的蒸发热 $\Delta H = 114\ 200$ J · mol^{-1}。并设液态锌的摩尔体积可忽略，锌蒸气可视为理想气体。

3. 在 80% 的乙醇中，$CH_3(CH_2)_6Cl$ 水解是一级反应，在不同温度下，测得其 k 值如下：

T/K	273	298	308	318
k/s^{-1}	1.06×10^{-5}	3.10×10^{-4}	9.86×10^{-4}	2.92×10^{-3}

求实验活化能及指前因子。

4. 25 ℃时，电池

$$(Pt)H_2(p^{\ominus})|HCl(m=0.1\ mol\cdot kg^{-1})|AgCl-Ag$$

电动势 $E=0.3524$ V，求 HCl 溶液中离子的平均活度系数。已知，$\varphi^{\ominus}(AgCl)=0.222\ 4$ V

5. 当水蒸气迅速冷却至 25 ℃时会发生过饱和现象。已知 25 ℃时水的表面张力为 $0.072\ 75\ N\cdot m^{-1}$，水的摩尔质量为 $0.018\ 015\ kg\cdot mol^{-1}$，水的密度为 $998.2\ kg\cdot mol^{-1}$。当过饱和水蒸气压为平衡蒸气压的 4 倍时，计算：

(1)在此过饱和情况下，开始形成水滴的半径；

(2)此水滴内外压力差。

6. 有 A、B 二金属单质，纯 A 的熔点为 850 ℃，纯 B 的熔点为 800 ℃。含 A 20%（质量百分数）的二组分体系在 500 ℃时发生共晶转变，析出纯 B 固体及固态化合物 A_xB_y；含 A 80% 的二组分体系在 600 ℃时亦发生共晶转变，析出纯 A 固体及固体 A_xB_y。已知化合物 A_xB_y 的熔点是 750 ℃，其组成是含 A 60%，含 B 40%。试粗略绘出 A、B 二组分体系的固－液平衡相图，并标出各相区中的平衡共存相。

7. 某一气相反应 $L(g)\longrightarrow M(g)+N(g)$。已知在 298 K 时，$k_1=0.21\ s^{-1}$，$k_2=5\times10^{-9}\ Pa^{-1}\cdot s^{-1}$。当温度升至 310 K 时 k_1 和 k_2，值均增加一倍，试求：

(1)298 K 时的平衡常数 K_p；

(2)正、逆反应的实验活化能；

(3)反应的 Δ_rH_m。

8. 以 Te 原子的基态（简并度为 5）为能量零点，其第一激发态（简并度为 1）的能量为 $4\ 707\ cm^{-1}$；第二激发态（简并度为 3）能量为 $4\ 751\ cm^{-1}$；第三激发态（简并度为 5）能量为 $10\ 559\ cm^{-1}$；用直接求和的方法计算在 5 000 K 时：

(1)一个 Te 原子的电子配分函数；

(2)在基态和第二电子激发态的 Te 原子分别占粒子总数的分数；

(3)电子对气态 Te 原子核标准熵的贡献。

综合练习题四

一、选择题

1. 下列哪些公式只能用于理想气体体系

(A) $\Delta U = Q - W$　　(B) $\Delta H = Q_p$

(C) $W = nRT\ln(V_2/V_1)$　　(D) $S = R\sum x_B \ln n_B$

2. 下面诸过程中有可能实现的是

(A) $\Delta G_{T,p,W'=0} > 0$　　(B) ΔS(体系) + ΔS(环境) < 0

(C) $\Delta F_T < W$　　(D) $\Delta F_{T,V} > W'$

3. 在下列过程中，$\Delta G = \Delta F$ 的是

(A) 液体等温蒸发　　(B) 气体绝热可逆膨胀

(C) 理想气体在等温下混合　　(D) 等温等压下的化学反应

4. 对反应 C(石墨) + $O_2(g)$ ══ $CO_2(g)$，其 ΔH 和 ΔU 的关系为

(A) $\Delta H > \Delta U$　　(B) $\Delta H < \Delta U$

(C) $\Delta H = \Delta U$　　(D) 无法判断

5. 盖斯定律包含了两个重要问题，即

(A) 热力学第一定律和热力学第三定律　　(B) 热力学第一定律及热的基本性质

(C) 热力学第三定律及热的基本性质　　(D) 热力学第一定律及状态函数基本特征

6. 关于热力学基本方程 $dU = TdS - pdV$，下面的说法中准确的是

(A) 在可逆过程中，pdV 等于体积功，TdS 即为过程热

(B) pdV 是体积功

(C) TdS 是可逆热

(D) TdS 是过程热

7. 在温度 T 时，纯液体 A 的饱和蒸气压为 p_A^*，化学势为 μ_A^*，且已知纯 A 的正常凝固点为 T_f^*。当 A 中溶入少量与 A 不形成固态溶液的溶质时形成了稀溶液，上述三物理量分别为 p_A、μ_A、T_f，则

(A) $p_A^* < p_A, \mu_A^* < \mu_A, T_f^* < T_f$　　(B) $p_A^* > p_A, \mu_A^* < \mu_A, T_f^* < T_f$;

(C) $p_A^* < p_A, \mu_A^* < \mu_A, T_f^* > T_f$　　(D) $p_A^* > p_A, \mu_A^* > \mu_A, T_f^* > T_f$

8. 恒温恒压下，在一双组分溶液中，溶质的化学势与溶剂的化学势间有如下关系：

(A) 溶质的化学势增加时，则溶剂的化学势必然要减少

(B) 溶质的化学势增加时，则溶剂的化学势也增加

(C) 不一定

9. 统计热力学研究的主要对象是

(A) 微观粒子的各种变化规律　　(B) 宏观系统的各种性质

(C) 宏观系统的平衡性质　　(D) 系统的宏观性质与微观结构的关系

10. 为了方便研究，常将统计热力学系统分为独立子系和相倚子系。下面诸系统中属独立子系的是

(A) 纯液体　　(B) 理想液态溶液

(C) 理想气体　　(D) 真实气体

11. 对于一个分子数、体积和能量确定的系统，其微观状态数最大的分布就是最可几分布，得出这一结论的理论依据是

(A) 玻尔兹曼分布定律　　(B) 分子运动论

(C) 等几率假定　　(D) 统计学原理

12. 某一固体在25 ℃和101 325 Pa压力下升华，这意味着

(A) 固体比液体密度大些　　(B) 三相点的压力大于大气压

(C) 固体比液体密度小些　　(D) 三相点的压力小于大气压

13. 某一物质 X 在三相点时的温度是20 ℃，压力是 $2\times101\ 325$ Pa。下列哪一种说法是不正确的？

(A)25 ℃时，液体 X 和固体 X 具有相同蒸气压

(B)在20 ℃以下 X 能以固体存在

(C)在25 ℃、101 325 Pa下液体 X 是稳定的

(D)在20 ℃以上 X 能以液体存在

14. 已知1 000 K时 FeO 和 Al_2O_3 的分解压分别为 3.85×10^{-12} MPa 和 1.52×10^{-25} MPa，可判断两者稳定性为

(A) $FeO=Al_2O_3$　　(B) $FeO<Al_2O_3$

(C) $FeO>Al_2O_3$　　(D)无法确定

15. 当反应 $CaCO_3(s)$ ═══ $CaO(s)+CO_2(g)$ 在某给定条件下达到平衡时，若保持其他反应条件不变，而将 $CaCO_3(s)$ 的颗粒变小，平衡将

(A)向左移动　　(B)向右移动

(C)不移动　　(D)不能确定其移动方向

16. 在浓差电池 $Cl_2(g,p^0)\ |\ HCl(a_\pm=0.1)\ \|\ HCl(a_\pm=0.01)\ |\ Cl_2(g,p^0)$ 中，电池的电动势是 E，液接电动势是 E_j，则

(A) $E>0,\ E_j>0$　　(B) $E>0,\ E_j<0$

(C) $E<0,\ E_j>0$　　(D) $E<0,\ E_j<0$

17. 对于同一电解质的水溶液，当其浓度逐渐增加时，下面说法不正确的是

(A)在稀溶液范围内的电导率增加　　(B) 摩尔电导率增加

(C)电解质的离子平均活度系减小　　(D) 离子淌度降低

18. 已知

$$Tl^+ + e ═══ Tl,\ \varphi_1^0=-0.34\ \mathrm{V}$$

$$Tl^{3+}+3e ═══ Tl,\ \varphi_2^0=0.72\ \mathrm{V}$$

则电极反应 $Tl^{3+}+2e$ ═══ Tl^+ 的 φ_3^0 应为

(A) $[(0.72\times3)+0.34]$ V　　(B) $(0.72\times3/2+0.17)$ V

(C) $(0.72+0.34)$ V　　(D) $(0.72-0.34)$ V

19. 某可逆性电池在以下三种情况下放电：①电流趋近于零；②有一定大小的工作电

流；③短路。这三种情况下，会导致

(A)电池电动势的改变　　(B)电池的工作电压不变

(C)所能输出的电能相同　　(D)所能输出的电功率不同

20. 某反应，无论反应物初始浓度为多少，在相同时间和温度时，反应物消耗的浓度为定值，此反应是

(A) 负级数反应　　(B) 一级反应

(C) 零级反应　　(D) 二级反应

21. 对于一般化学反应，当温度升高时应该是

(A)活化能明显降低　　(B) 平衡常数一定变大

(C)正逆反应的速率常数成比例变化　　(D) 反应达到平衡的时间缩短

22. 某化学反应中，其反应物反应掉 7/8 所需时间是它反应掉 3/4 所需时间的 1.5 倍，则其反应级数为：

(A)零级　　(B)一级

(C)二级　　(D)三级

23. 以下说法中符合 Langmuir 吸附理论基本假定的是

(A) 固体表面是均匀的，各处的吸附能力相同

(B) 被吸附分子间有作用，互相影响

(C) 吸附分子层可以是单分子层或多分子层

(D) 吸附热与吸附的位置和覆盖度有关

24. 液体对光滑表面的润湿程度常用接触角来量度，下面的说法正确的是

(A) $\theta = 0°$时，液体对固体完全不润湿

(B) $\theta = 180°$时，液体对固体完全润湿

(C) $\theta = 90°$时，是润湿与不润湿的分界线

(D) $0° < \theta < 90°$时，液体对固体润湿程度小

25. 对于同一种液体，其弯曲液面的蒸气压为 $p_{弯曲液面}$，水平液面的蒸气压为 $p_{水平液面}$，则在相同的温度和压力下，应有

(A)$p_{弯曲液面} > p_{水平液面}$

(B)$p_{弯曲液面} < p_{水平液面}$

(C)$p_{弯曲液面} = p_{水平液面}$

(D)$p_{弯曲液面} > p_{水平液面}$　或　$p_{弯曲液面} < p_{水平液面}$

26. 下面的说法与 DLVO 理论不符的是

(A)胶粒间的引力本质上是所有分子的范德华引力的总和

(B)胶粒间的斥力本质上是双电层的电性斥力

(C)每个胶粒周围都有离子氛，离子氛重叠区越大，胶粒越不稳定

(D)溶胶是否稳定决定于胶粒间吸引作用与排斥作用的总效应

二、计算题

1. 1 g 初态为 100 ℃、101 kPa 的液态水蒸发为 1 g、100 ℃、101 kPa 的水蒸气。按两种途径实现水的蒸发：

（1）在 100 ℃、101 kPa 下缓慢全部蒸发至终态；

（2）初态的水移至 100 ℃的真空箱全部蒸发至上述终态。

求过程的 W、Q、ΔU、ΔS 和 ΔG（已知水的汽化热为 2 257.2 $J \cdot g^{-1}$；水蒸气视为理想气体）。确定两过程可逆与否，并说明理由。

2. 在一恒容均相反应体系中，某化合物分解 50% 所经过的时间与起始压力成反比，试推断其反应级数。在不同压力和温度下，测得分解反应的半衰期为：

T/K	p^0/kPa	$t_{1/2}$/s
967	39.20	1 520
1 030	48.00	212

（1）计算两种温度时的 k 值，用 $(mol \cdot L^{-1})^{-1} \cdot s^{-1}$ 表示。

（2）求反应的活化能。

（3）求 967 K 时阿伦尼乌斯公式中的指前因子。

3. 298 K 时某钢铁容器内盛 pH = 4.0 的溶液，试通过计算说明此时钢铁容器是否会被腐蚀？假定容器内 Fe^{2+} 浓度超过 10^{-5} $mol \cdot L^{-1}$ 时，则认为容器已被腐蚀。已知：$\varphi^0(Fe^{2+}, Fe) = -0.440\ 2$ V，H_2 在铁上析出时的超电势为 0.40 V。

4. 18 ℃时铬酸水溶液的表面张力 σ 与溶液浓度 c 的关系为：

$$\sigma = \sigma_0 - 29.8 \times 10^{-3} \lg(1 + 19.64c)$$

式中 σ_0 是纯水的表面张力，σ 的单位是 $N \cdot m^{-1}$；c 的单位是 $mol \cdot L^{-1}$。试用吉布斯吸附等温式求 18 ℃时 $c = 0.01$ $mol \cdot L^{-1}$ 溶液的单位表面吸附量。

5. 已知液体 A(l) 的饱和蒸气压与温度的关系为：

$$\ln(p/Pa) = 24.62 - 4885/T(K) \quad (p^0 = 100\ kPa)$$

（1）计算 350 K 时 A(l) 的饱和蒸气压 $p^*_{A,350K} = ?$

（2）计算下述过程的 $\Delta H, \Delta S, \Delta G$。（注：该蒸气为理想气体）

$$A(1\ mol, l, 350\ K, p^*_{A\ 350\ K}) \longrightarrow A(1\ mol, g, 350\ K, p^*_A = 18.4\ kPa)$$

6. 25 ℃时氯化铵在真空容器中按下式分解并建立平衡：

$$NH_4Cl \rightleftharpoons NH_3(g) + HCl(g)$$

试计算 25 ℃时反应的标准平衡常数 K^0 及 NH_3 的平衡分压。设气体服从理想气体状态方程，且已知 $NH_4Cl(g)$、$NH_3(s)$、$HCl(g)$ 25 ℃ 的标准生成 Gibbs 自由能分别为 -202.870 $kJ \cdot mol^{-1}$、-16.450 $kJ \cdot mol^{-1}$、-95.299 $kJ \cdot mol^{-1}$。

7. 电池

$$Pt, H_2(g, p^0) \mid HCl(aq) \mid AgCl(s), Ag(s)$$

的反应方程式为：$2AgCl(s) + H_2(g) \rightarrow 2Ag(s) + 2HCl(aq)$ 在 25 ℃，HCl 浓度为 0.010 $mol \cdot kg^{-1}$ 时测得电池的 $E = 0.4658$ V

（1）写出电池的能斯特方程；

（2）求该反应的 $\Delta_r G$；

（3）假设 Debye – Hückel 极限公式适用，试计算 $\varphi_{AgCl/Ag}$。

综合练习题五

一、选择题

1. 要使一个化学反应系统在发生反应后焓值不变，必须满足的条件是

(A) 温度和内能都不变 (B) 内能和体积都不变

(C) 孤立系统 (D) 内能、压力与体积的乘积都不变

2. 关于热力学第二定律下列哪种说法是错误的

(A)热不能自动从低温流向高温

(B)不可能从单一热源吸热做功而无其他变化

(C)第二类永动机是造不成的

(D)热不可能全部转化为功

3. 在下面涉及盖斯定律的表述中，不正确的是

(A) 对在等温等压且不做非体积功的条件下，发生的各个化学反应过程和相变过程，可使用盖斯定律

(B) 对在等温等容且不做功的条件下，发生的各个化学反应过程，可使用盖斯定律

(C) 同一物质在盖斯定律涉及的几个反应中都出现时，只要无溶解等现象，相态不同也可加减

(D) 利用盖斯定律求某个反应的热效应时可引入一些别的反应，设想一些中间步骤，无论实际反应是否按这些中间步骤进行都可以

4. 理想气体在恒温条件下，经恒外压压缩至某一压力，此变化中体系的熵变 $\Delta S_{体}$ 及环境的熵变 $\Delta S_{环}$ 应为

(A) $\Delta S_{体} > 0$, $\Delta S_{环} < 0$ (B) $\Delta S_{体} < 0$, $\Delta S_{环} > 0$

(C) $\Delta S_{体} > 0$, $\Delta S_{环} = 0$ (D) $\Delta S_{体} < 0$, $\Delta S_{环} = 0$

5. 理想气体在绝热条件下，经恒外压压缩至稳态，此变化中的体系熵变 $\Delta S_{体}$ 及环境熵 $\Delta S_{环}$ 应为

(A) $\Delta S_{体} > 0$, $\Delta S_{环} < 0$ (B) $\Delta S_{体} < 0$, $\Delta S_{环} > 0$

(C) $\Delta S_{体} > 0$, $\Delta S_{环} = 0$ (D) $\Delta S_{体} < 0$, $\Delta S_{环} = 0$

6. 1 mol 理想气体从 p_1, V_1, T_1 分别经：(1)绝热可逆膨胀到 p_2, V_2, T_2；(2)绝热恒外压下膨胀到 p_2', V_2', T_2'，若 $p_2 = p_2'$

(A) $T_2' = T_2'$, $V_2' = V_2$, $S_2' = S_2$ (B) $T_2' > T_2$, $V_2' < V_2$, $S_2' < S_2$

(C) $T_2' > T_2$, $V_2' > V_2$, $S_2' > S_2$ (D) $T_2' < T_2'$, $V_2' < V_2$, $S_2' < S_2$

7. 在温度 T 时，某纯液体的蒸气压为 11 732 Pa. 当 0.2 mol 的一非挥发性溶质溶于 0.8 mol 的该液体中形成溶液时，溶液的蒸气压为 5 332 Pa. 设蒸气是理想的，则在该溶液中，溶剂的活度系数为

(A) 2.27 (B) 0.568

(C) 1.80 (D) 0.23

8. 亨利定律公式 $p_i = kx_i$ 中，亨利常数 k 的意义是

(A)仅为比例常数

(B)组分 i 处于纯态时的蒸气压

(C)组分 i 在 $x_i=1, p_i=k$ 即服从亨利定律的假想纯态的蒸气压

(D)组分 i 在 $m_i=1\ mol \cdot kg^{-1}$ 的假想态的蒸气压

9. 统计热力学主要研究

(A) 平衡体系　　(B) 近平衡体系

(C) 非平衡体系　　(D)单个粒子的行为

10. 体系的微观性质和宏观性质是通过(　)联系起来的。

(A) 热力学　　(B) 化学动力学

(C) 统计力学　　(D) 经典力学

11. 在统计热力学中,对物系的分类按其组成的粒子能否被分辨来进行,按此原则

(A)气体和晶体皆属定域子体系

(B)气体和晶体皆属离域子体系

(C)气体属离域子体系而晶体属定域子体系

(D)气体属定域子体系而晶体属离域子体系

12. 关于三相点,下面的说法中正确的是

(A)纯物质和多组分系统均有三相点

(B)三相点就是三条两相平衡线的交点

(C)三相点的温度可随压力改变

(D)三相点是纯物质的三个相平衡共存时的温度和压力所决定的相点

13. Na_2CO_3 可形成三种水合盐:$Na_2CO_3 \cdot H_2O$, $Na_2CO_3 \cdot 7H_2O$, $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$, 101 325 Pa 时,将 $Na_2CO_3(s)$ 投入其水溶液中,待达到三相平衡时,一相是 Na_2CO_3 水溶液,一相时 $Na_2CO_3(s)$,另一相是

(A)冰　　(B)$Na_2CO_3 \cdot H_2O(s)$

(C)$Na_2CO_3 \cdot 7H_2O(s)$　　(D)$Na_2CO_3 \cdot 10H_2O(s)$

14. 已知 $FeO(s) + C(s) = CO(g) + Fe(s)$ 反应的 $\Delta_r H_m^0$ 为正,$\Delta_r S_m^0$ 为正。假定 $\Delta_r H_m^0$、$\Delta_r S_m^0$ 不随温度而变化,则下列说法中哪一种是正确的

(A)低温下是自发过程,高温下是非自发过程

(B)任何温度下均为非自发过程

(C)高温下是自发过程,低温下是非自发过程

(D)任何温度下均为自发过程

15. 在刚性密闭容器中,有下列理想气体的反应达到平衡:$A(g) + B(g) \longrightarrow G(g)$ 若在恒温下加入一定量的惰性气体 $H(g)$,则平衡将

(A)向右移动　　(B)向左移动

(C)不移动　　(D)无法确定

16. 离子的迁移数是指正负两种离子在作电迁移运动时各自的导电份额或导电的百分数,因此,离子的运动速度直接影响离子的迁移数。它们的关系是

(A)无论什么离子,它们的运动速度愈大,迁移的电量就愈多,迁移数也愈大

(B)同一种离子的运动速度是一定的，故它在不同的电解质溶液中，迁移数相同

(C)在只含某种电解质的溶液中，离子运动的速度愈大，迁移数就愈大

(D)在任何电解质溶液中，离子运动的速度愈大，迁移数就愈大

17. 已知电极反应

$$(1)\ Cu^{2+} + 2e = Cu \qquad E_1^0 = 0.34\ V$$

$$(2)\ Cu^{2+} + e = Cu^{+} \qquad E_2^0 = 0.167\ V$$

则反应(3) $Cu^{+} + e = Cu$ 的标准电极电势 E_3^0 等于

(A) 0.507 V　　(B) 0.173 V

(C) 0.513 V　　(D) 0.267 V

18. 当电流通过原电池或电解池时，电极电势将偏离平衡电极电势而发生极化。当电流密度增大时，通常将发生

(A) 原电池的正极电势增高　　(B) 原电池的负极电势增高

(C) 电解池的阳极电势减小　　(D) 无法判断

19. 关于对峙反应的描述不正确的是

(A)一切化学变化都是可逆反应，不能进行到底

(B)对峙反应中正逆反应的级数一定相同

(C)对峙反应无论是否达到平衡，其正逆反应的速率常数之比为定值

(D)对峙反应达到平衡时，正逆反应速率相同

20. 某反应的速率常数的单位是 $mol \cdot L^{-1} \cdot s^{-1}$，则该反应是

(A) 负一级　　(B) 零级

(C) 一级　　(D) 二级

21. 某反应率常数 $k = 5.0 \times 10^{-5} s^{-1} \cdot L \cdot mol^{-1}$，若浓度单位改为 $mol \cdot cm^{-3}$，时间单位改为 min，则 k 值为

(A)3　　(B)0.33×10^{-10}

(C)8.33×10^{-4}　　(D)3×10^{-3}

22. 已知表面张力为 $0.025\ N \cdot m^{-1}$，直径为 1×10^{-2} m 的球形肥皂泡所受的附加压力为

(A)5 Pa　　(B)10 Pa

(C)15 Pa　　(D)20 Pa

23. 对于理想的水平液面，其值为零的表面物理量是

(A) 表面能　　(B) 比表面吉布斯函数

(C) 表面张力　　(D) 附加压力

24. 液体在毛细管中上升的高度与下列哪一个因素无关

(A) 大气压力　　(B) 液体密度

(C) 重力加速度　　(D) 温度

25. 电泳现象产生的基本原因是

(A)外电场或外压力的作用

(B)电解质离子的作用

(C)分散相粒子或多孔固体的比表面能高

(D)固体粒子或多孔固体表面与液相界面间存在扩散双电层结构

二、计算题

1. 2 mol 氧气在 298 K 时从 1.00 bar, 49.5 L 经恒温可逆膨胀到 75.0 L。假定该氧气的行为服从范德华状态方程：$(p + an^2/V^2)(V - nb) = nRT$，计算该过程的 $Q, W, \Delta U$ 和 ΔH。已知 $a = 1.380\ dm^6 \cdot bar \cdot mol^{-2}$，$b = 0.031\ 9\ L \cdot mol^{-1}$，$1\ bar = 10^5\ Pa$。

2. 在 298 K 时某有机羧酸在 0.2 $mol \cdot kg^{-1}$ 的 HCl 溶液中异构化为内酯的反应为 1－1对峙反应。当羧酸的起始浓度为 18.23(单位可任意选定)时，内酯的浓度随时间的变化如下，试计算该反应在 298 K 时的平衡常数和正、逆反应的速率常数。

t/min	0	21	36	50	65	80	100	∞
内酯浓度/$mol \cdot kg^{-1}$	0	2.41	3.73	4.96	6.10	7.08	8.11	13.28

3. (1)写出电池 Ag, AgI(s) | KI 溶液 | I_2(s), Pt 的电极反应和电池反应，并求 25 ℃时该电池的电动势及 AgI 的溶度积。已知 25 ℃的标准电极电位如下：

电极	标准电极电位/V
I^- | AgI, Ag	−0.152 4
I^- | I_2, Pt	0.535 5
Ag^+ | Ag	0.799 1

(2)已知 25 ℃时 AgI 的标准生成热 ΔH_f^θ(即标准摩尔生成焓 $\Delta_f H_m^\theta = -62.38\ kJ \cdot mol^{-1}$，试估计以上电池在 30 ℃的电动势

4. (1)20 ℃时将半径为 5×10^{-5} m 的毛细管插入盛有汞的容器中，在毛细管内的汞面下降高度为 11.10 cm。若汞与毛细管壁的接触角为 140°，汞的密度为 $1.36 \times 10^4\ kg \cdot m^{-3}$，求汞的表面张力。

(2)若 20 ℃时水的表面张力为 0.072 8 $N \cdot m^{-1}$，汞－水的界面张力为 0.375 $N \cdot m^{-1}$。试判断水能否在汞的表面铺展开？

5. 已知液体 Na(l) 的饱和蒸气压与温度的关系为(该题标准压力按 $p^\theta = 101\ 325$ Pa 计算)

$$\ln(p/Pa) = 27.92 - 3\ 574/T(K)$$

(1)计算 1 155 K 时 Na(l) 的饱和蒸气压 $p^*_{Na(l, 1\ 155\ K)} = ?$

(2)计算下述过程的 ΔH、ΔS、ΔG[设 Na(g) 可视为理想气体]：

Na(l, 1 mol, 1 155 K, $p^*_{Na(l, 1\ 155\ K)}$) ⟶ Na(g, 1 mol, 1 155 K, $p^*_{Na} = 10\ 132.5$ Pa)

6. 甲烷分解为石墨和氢气的反应是：$CH_4(g)$ ══ C(s) + $2H_2(g)$

已知 298 K 时 $\Delta_f H_m^\theta[CH_4(g)] = -74.85\ kJ \cdot mol^{-1}$；$\Delta_f S_m^\theta[CH_4(g)] = -80.67\ J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$。

(1)计算 298 K 时该反应的平衡常数 K_p^θ；

(2)如 $\Delta_r H$ 与温度无关，计算 50 ℃时该反应的 K_p^0；

(3)298 K 总压为 0.010 bar 时甲烷的解离度 α。

7. 下述气相反应：

$$A(g) + 2B(g) \rightarrow C(g)$$

已知该反应的速率方程为：$dp_c/dt = k_2 p_A p_B$

在保持恒温、体积一定的抽真空容器内，注入反应物 A(g) 及 B(g)。当 700 K，$p_{A,0} = 1.33$ kPa，$p_{B,0} = 2.66$ kPa 时，实验测得：以总压 p_t 表示的初始速率 $dp_t/dt = 1.200 \times 10^4$ Pa · h^{-1}。

(1)推导出 dp_t/dt 与 dp_c/dt 的关系。

(2)计算在上述条件下，以 p_A 的递减速率表示的初始速率 $-dp_A/dt$、$k_{A(P),700\ K}$、以及以 p_B 递减速率表示的速率常数 $k_{B(P),700\ K}$。

(3)计算在上述条件下，气体 A(g) 反应掉 80% 所需时间 t。

(4)800 K 时，测得该反应的速率常数 $k_{A(P),800\ K} = 3.00 \times 10^{-3}\ Pa^{-1} \cdot h^{-1}$，计算上述反应的活化能 E_a。

综合练习题六

一、选择题

1. 关于克劳修斯－克拉贝龙方程下列说法错误的是

(A)该方程仅适用于液－气平衡

(B)该方程既适用于液－气平衡又适用于固－气平衡

(C)该方程假定气体的体积远大于液体或固体的体积

(D)该方程假定与固相或液相平衡的气体为理想气体

2. 理想气体从状态Ⅰ经自由膨胀到达状态Ⅱ，可用哪个热力学判据来判断该过程的自发性

(A) ΔF　　(B) ΔG

(C) ΔS　　(D) ΔU

3. 在一定温度下，发生变化的孤立体系，其总熵

(A) 不变　　(B) 可能增大或减小

(C) 总是减小　　(D) 总是增大

4. 关于基尔霍夫定律适用的条件，确切地说是

(A) 等容条件下的化学反应过程

(B) 等压条件下的化学反应过程

(C) 等压或等容且不做非体积功的化学反应过程

(D) 纯物质在不同温度下的可逆相变过程和等压反应过程

5. 用 130 ℃的水蒸气（蒸气压 2.7 p）与 1 200 ℃的焦炭反应生成水煤气：$C + H_2O \longrightarrow CO + H_2$，如果通入的水蒸气反应掉 70%，问反应后混合气体中 CO 的分压是多少？设总压 2.7 p 不变。

(A) 0.72 p　　(B) 1.11 p

(C) 2.31 p　　(D) 1.72 p

6. 理想气体由同一始态出发，分别经：(1)绝热可逆膨胀；(2)多方过程膨胀，达到同一体积 V_2，则过程(1)的熵变 $\Delta S(1)$ 和过程(2)的熵变 $\Delta S(2)$ 之间的关系是

(A) $\Delta S(1) > \Delta S(2)$　　(B) $\Delta S(1) < \Delta S(2)$

(C) $\Delta S(1) = \Delta S(2)$　　(D) 两者无确定关系

7. 下面诸式，与拉乌尔定律无关的是

(A) $f_A = f_A^* x_A$　　(B) $(p_A^* - p_A)/p_A^* = x_B$

(C) $p_A = p_A^* a_A$　　(D) $p_A = p x_A$

8. 影响沸点升高常数和凝固点降低常数值的主要因素是

(A) 溶剂本性　　(B) 温度和压力

(C) 溶质本性　　(D) 温度和溶剂本性

9. 分子能量零点的不同选择所产生的影响中，下述哪一点是不成立的

(A) 能量零点选择不同，各能级的能量值也不同

(B) 能量零点选择不同，其玻兹曼因子也不同

(C) 能量零点选择不同，分子的配分函数也不同

(D) 能量零点选择不同，玻兹曼分布公式也不同

10. 对于一个 N、U、V 确定的体系，沟通宏观和微观、热力学与统计力学的桥梁是

(A) $F = -kT\ln q^N$　　(B) $S = k\ln\Omega$

(C) 配分函数 $q = \Sigma g_i e^{-\varepsilon_i/kT}$　　(D) $p = NkT(\partial\ln q/\partial V)_{T,N}$

11. 对公式 $N_i = [N \cdot g_i \cdot \exp(-\varepsilon_i/kT)]/q$ 中有关符号意义的说明中，不正确的是

(A) N_i 是任一能级上分布的粒子数

(B) N 代表系统中的粒子总数

(C) q 是粒子的各个能级的有效状态和或有效容量

(D) $g_i \cdot \exp(-\varepsilon_i/kT)$ 是能级 ε_i 的有效状态数

12. 关于三相点，下面的说法中正确的是

(A) 纯物质和多组分系统均有三相点

(B) 三相点就是三条两相平衡线的交点

(C) 三相点的温度可随压力改变

(D) 三相点是纯物质的三个相平衡共存时的温度和压力所决定的相点

13. 二元恒沸混合物的组成

(A) 固定　　(B) 随温度而变

(C) 随压力而变　　(D) 无法判断

14. 以下各系统中属单相的是

(A) 极细的斜方硫和单斜硫混合物　　(B) 漂白粉

(C) 大小不一的一堆单斜硫碎粒　　(D) 磨得极细的糖沙盐

15. 某实际气体反应的平衡常数用逸度表示为 K_f^θ，则 K_f^θ 与下述物理量有关的是

(A) 体系的总压力　　(B) 催化剂

(C) 温度　　(D) 惰性气体的数量

16. 反应 $CO(g) + H_2O(g) \rightleftharpoons CO_2(g) + H_2(g)$ 在 873 K、100 kPa 下达化学平衡，当压力增至 5 000 kPa 时，各气体的逸度系数为：$\gamma(CO_2) = 1.90$；$\gamma(H_2) = 1.10$；$\gamma(CO) = 1.23$，$\gamma(H_2O) = 0.77$，则平衡点将

(A) 向右移动　　(B) 不移动

(C) 向左移动　　(D) 无法确定

17. 法拉第于 1834 年根据大量实验事实总结出了著名的法拉第电解定律。它说明的问题是

(A) 通过电解池的电流与电势之间的关系

(B) 通过电解池的电流与超电势之间的关系

(C) 通过电解池的电量与发生电极反应的物质的量之间的关系

(D) 电解时电极上析出物质的量与电极面积的关系

18. 298 K 时，有浓度均为 $0.001\ mol \cdot kg^{-1}$ 的电解质溶液，其离子平均活度系数 $\gamma_\pm$ 最大的是

(A) $CuSO_4$　　(B) $CaCl_2$

(C) $LaCl_3$　　(D) NaCl

19. 质量作用定律适用于

(A) 对峙反应　　(B) 平行反应

(C) 连串反应　　(D) 基元反应

20. 关于反应级数的各种说法中正确的是

(A) 只有基元反应的级数是正整数

(B) 反应级数不会小于零

(C) 反应总级数一定大于对任一反应物的级数

(D) 反应级数都可通过实验来确定

21. A 的平行分解反应中，反应级数均相同，为使产物 B 的收率最大，则反应温度

(A) 应采用低温　　(B) 应采用尽可能高的温度

(C) 选用一个最适宜的温度　　(D) 无法判断

22. 表面活性剂是

(A) 能降低溶液表面张力的物质

(B) 能增加溶液表面张力的物质

(C) 溶入少量就能显著降低溶液表面张力的物质

(D) 溶入少量就能显著增加溶液表面张力的物质

23 气体在固体表面上发生等温吸附过程，熵如何变化

(A) $\Delta S>0$　　(B) $\Delta S<0$

(C) $\Delta S=0$　　(D) 无法确定

24. 在一定温度下，将一个大水滴分散成许多小水滴。保持不变的性质是

(A) 比表面与总表面积　　(B) 表面张力 σ

(C) 饱和蒸气压　　(D) 对玻璃的润湿性

25. 当液－气界面张力 σ_{l-g} 一定，固－气界面和固－液界面张力的相对大小是 $\sigma_{s-g}<\sigma_{s-l}$ 时

(A) 液体不润湿固体是自发过程　　(B) 液体润湿固体是自发过程

(C) 气体润湿固体是自发过程　　(D) 气体不润湿固体是自发过程

二、计算题

1. 将 1 mol He 在 400 K 和 0.5 MPa 下恒温压缩至 1 MPa，He 可视为理想气体，试求其 Q、W、ΔU、ΔH、ΔS、ΔF、ΔG。

(1) 设为可逆过程；

(2) 设压缩时外压自始至终为 1 MPa。

2. 27 ℃时，1 mol N_2（视为理想气体）在外压恒定为 $2p^\theta$ 下，从 5 p^θ 等温膨胀到终态，试计算此过程的 ΔG，ΔS，并判别此过程能否自发进行。

3. 乙醛蒸气的热分解反应 $CH_3CHO \longrightarrow CH_4+CO$ 为非对峙反应，518 ℃下在一定容积中的压力变化有如下两组数据：

纯乙醛的初压/Pa	100 s 后系统总压/Pa
53 329	66 661
26 664	30 531

(1)求反应级数,速率常数;

(2)若活化能为 190.4 $kJ \cdot mol^{-1}$,问在什么温度下其速率常数为 518 ℃时的两倍?

4. 已知电池 $Pt, H_2(p^0) | HCl(a=0.1) | Cl_2(p^0), Pt$(已知 $\varphi^0(Cl^-/Cl_2) = 1.358\ 3$ V)

(1)写出电极及电池反应;

(2)计算 298 K 时电池电动势;

(3)计算电池反应的 ΔG。

5. 在 100 g 苯中加入 13.76 g 联苯($C_6H_5C_6H_5$),所形成溶液的沸点为 82.4 ℃。已知纯苯的沸点为 80.1 ℃,沸点升高常数可以表示为 $K_b = R(T_b^*)^2 M_A / \Delta_{vap}H^{\circ}_m$。求:

(1)沸点升高常数 K_b;

(2)苯的摩尔蒸发热 $\Delta_{vap}H^{\circ}_m$。

6. 在熔点附近的温度范围内,$TaBr_5$固体的蒸气压与温度的关系为:

$$\lg(p/kPa) = 7.696 - 5\ 650/T$$

液体的蒸气压与温度的关系为:

$$\lg(p/kPa) = 7.296 - 3\ 265/T$$

试求 $TaBr_5$ 三相点时的摩尔蒸发焓及摩尔熔化焓。

7. 298 K 时,反应 $N_2O_4(g) \rightleftharpoons 2NO_2(g)$ 的平衡常数 $K_p = 0.155$。

(1)求总压为一个标准大气压力 p^0 时 N_2O_4的离解度;

(2)求总压为 0.5 p^0 时 N_2O_4的离解度;

(3)求总压为 p^0,离解前 N_2O_4和 N_2(惰性气体)物质的量为 1∶1 时 N_2O_4的离解度。

8. 已知 298 K 时,电池 $Pt, H_2(0.8p^0) | NaOH(aq) | Ag_2O, Ag$ 的电动势 $\varepsilon = 1.169$ V。在可逆放电 $2F$ 电量过程中放出热量 29.414 kJ。试:

(1)写出电池反应式;

(2)计算电池反应的平衡常数;

(3)求算 Ag_2O 的标准生成热 $\Delta_f H^0(Ag_2O)$,已知 $\Delta_f H^0[(H_2O)(l), 298\ K]$ 时为 $-285.85\ kJ \cdot mol^{-1}$

9. 电池

$$Pb \mid PbSO_4(s) \mid SO_4^{2-}(a_1), S_2O_3^{2-}(a_2 = 1) \mid Pt$$

(1)写出此电池的电极与电池反应;

(2)已知 298 K 时,$PbSO_4$ 的容度积 $K_{sp} = 1.67 \times 10^{-8}$,$\varphi^0(Pb^{2+}, pb) = -0.126$ V,$\varphi^0(SO_4^{2-}, S_2O_3^{2-}/Pt) = 2.01$ V,求此电池 298 K 时的 E^0。

(3)当此电池在端电压为 1 V 的情况下,不可逆放电 96 500 C 时,电池反应热为 -151.61 kJ,计算电池中硫酸根离子的活度 a_1。已知 $(\partial E/\partial T)p = -4.9 \times 10^{-4}\ V \cdot K^{-1}$。

综合练习题七

一、选择题

1. 热力学第一定律 $\Delta U = Q - W$ 只适用于

(A) 单纯状态变化　　(B) 相变化

(C) 化学变化　　(D) 封闭物系的任何变化

2. 下列反应中符合燃烧热定义的是

(A) $CH_3Cl(g) + 3/2O_2(g) = CO_2(g) + H_2O(l) + HCl(g)$

(B) $H_2(g) + 1/2O_2(g) = H_2O(g)$

(C) $CH_2 = CH_2(g) + 3O_2(g) = 2CO_2(g) + 2H_2O(l)$

(D) $CH_3CHO(g) + 1/2O_2(g) = CH_3COOH(l)$

3. 理想气体向真空膨胀，压力由 p_1 变化到 p_2

(A) 因为过程的 $\Delta G = nRT\ln(p_2/p_1) < 0$，所以是自发过程

(B) 因为过程的 $\Delta F = nRT\ln(p_2/p_1) < 0$，所以是自发过程

(C) 因为过程体系熵变 $\Delta S_{体} = nRT\ln(p_1/p_2)$，所以是自发过程

(D) 因为过程的 $\Delta S_{体} + \Delta S_{环} > 0$，所以是自发过程

4. $\Delta H = Q_p$，此式适用于哪一个过程？

(A) 理想气体从 101 325 Pa 反抗恒定的 10 132.5 Pa 膨胀到 10 132.5 Pa

(B) 在 0 ℃、101 325 Pa 下，冰融化成水

(C) 电解 $CuSO_4$ 的水溶液

(D) 气体从(298 K, 101 325 Pa)可逆变化到(373 K, 10 132.5 Pa)

5. 一定量的理想气体，从同一初态分别经历等温可逆膨胀、绝热可逆膨胀到具有相同压力的终态，终态体积分别为 V_1、V_2

(A) $V_1 < V_2$　　(B) $V_1 = V_2$

(C) $V_1 > V_2$　　(D) 无法确定

6. 下述哪一种说法正确？

(A) 理想气体的焦耳－汤姆逊系数 μ 不一定为零

(B) 非理想气体的焦耳－汤姆逊系数 μ 一定不为零

(C) 理想气体不能用作电冰箱的工作介质

(D) 使非理想气体的焦耳－汤姆逊系数 μ 为零的 p, T 值只有一组

7. 纯物质的液体凝固时，液体密度大于固体密度，则该液体凝固点随压力升高而

(A) 升高　　(B) 降低

(C) 不变　　(D) 不能确定其变化

8. 等温等压下，在 A 和 B 组成的均相体系中，若 A 的偏摩尔体积随浓度的改变而增加，则 B 的偏摩尔体积将

(A) 增加　　(B) 减小

(C) 不变　　(D) 不一定

9. 玻兹曼气体与量子气体的相同之处在于

（A）都是近独立子体系，其分布都是最可几的

（B）粒子都有相应的配分函数

（C）它们的分布规律都是自然界客观存在的

（D）微观状态数的计算方法相同

10. 对系统压力有影响的配分函数是

（A）平动配分函数 q^t　　　　（B）振动配分函数 q^v

（C）转动配分函数 q^r　　　　（D）电子配分函数 q^e 和核配分函数 q^n

11. 宏观测知的某种物理量实际上是相应微观量的

（A）算术平均值　　　　（B）几何平均值

（C）统计平均值或时间平均值　　　　（D）瞬间值

12. 对于一个由 $N_2(g)$、$O_2(g)$、$CO_2(g)$、组成的混合系统，若已知它们的物质的量之比为 $n(N_2):n(O_2):n(CO_2)=7:2:1$，则描述该系统的状态所需要的独立变量数为

（A）2 个　　　　（B）3 个

（C）4 个　　　　（D）5 个

13. 关于三相点，下面的说法中正确的是

（A）纯物质和多组分系统均有三相点

（B）三相点就是三条两相平衡线的交点

（C）三相点的温度可随压力改变

（D）三相点是纯物质的三个相平衡共存时的温度和压力所决定的相点

14. 温度为 T、压力为 p 时，理想气体反应 $C_2H_6(g) = H_2(g) + C_2H_4(g)$ 的平衡常数 K_c/K_x 比为

（A）RT　　　　（B）$1/RT$

（C）RT/p　　　　（D）p/RT

15. 理想气体反应 $CO(g)+2H_2(g) = CH_3OH(g)$，若起始原料 CO 与 H_2 的分子比为 1:2，平衡时 CO 的转化率为 α，平衡常数为 K_p，则

（A）α 与 p 有关　　　　（B）H_2 的转化率是 2α

（C）$K_p=[\alpha(3-2\alpha)^2]/[4(1-\alpha)^2p^2]$　　　　（D）K_p 与 p^2 成反比

16. 采用对消法（或称补偿法）测定电池电动势时，需要选用一个标准电池。这种标准电池所具备的最基本条件是

（A）电极反应的交换电流密度很大，可逆性大

（B）高度可逆，电动势温度系数小，稳定

（C）电池可逆，电势具有热力学意义

（D）电动势精确已知，与测量温度无关

17. 醌氢醌是醌与氢醌的等分子复合物，用它测定溶液的 pH 时，醌 + 2e = 氢醌，随着电池反应的进行，醌的浓度

（A）上升　　　　（B）下降

（C）不变　　　　（D）不定

18. 下列哪种说法不正确

(A) 催化剂不改变反应热

(B) 催化剂不改变化学平衡

(C) 催化剂具有选择性

(D) 催化剂不参与化学反应

19. 已知的 HI 光分解反应机理如下，则该反应的反应物消耗的量子产率为

$$HI + h\nu \longrightarrow H + I$$

$$H + HI \longrightarrow H_2 + I$$

$$I + I + M \longrightarrow I_2 + M$$

(A) 1　　(B) 2

(C) 10　　(D) 10^6

20. 在简单硬球碰撞理论中，有效碰撞的定义为

(A) 互撞分子的总动能超过其阈能 E_C

(B) 互撞分子的相对动能超过其阈能 E_C

(C) 互撞分子的相对平动能在连心线上的分量超过其阈能 E_C

(D) 互撞分子的内部动能超过其阈能 E_C

21. 半衰期为 10 d 的某放射性元素净重 8 g，40 d 后其净重为

(A) 4 g　　(B) 2 g

(C) 1 g　　(D) 0.5 g

22. 在碰撞理论中，校正因子 P 小于 1 的主要因素是

(A) 反应体系是非理想的　　(B) 空间的位阻效应

(C) 分子间碰撞的激烈程度不够　　(D) 分子间存在相互作用力

23. 弯曲液面(非平面)所产生的附加压力

(A) 一定等于零　　(B) 一定不等于零

(C) 一定大于零　　(D) 一定小于零

24. 微小晶体与普通晶体相比较，哪一性质是不正确的

(A) 微小晶体的蒸气压较大　　(B) 微小晶体的熔点较低

(C) 微小晶体的溶解度较小　　(D) 微小晶体不稳定

25. 对弯曲液面上的蒸气压的描述正确的是

(A) 大于平面液体的蒸气压　　(B) 小于平面液体的蒸气压

(C) 大于或小于平面液体的蒸气压　　(D) 都不对

二、计算题

1. 1 mol 理想气体由 27 ℃、1 MPa 的初态经等温反抗恒外压为 0.1 MPa，膨胀到平衡为止，求该过程的 ΔU、ΔH、Q、W、ΔG、ΔF、ΔS(体)、ΔS(环)、ΔS(孤)，并判断方向且指出所用判据。

2. 试计算 25 ℃ 的 C_2H_2 和 25 ℃ 的 O_2 在恒压条件下反应时所能达到的最高温度(反应产物为 CO_2 和气态的 H_2O)。已知数据如下($\Delta_f H_m^0$ 为标准摩尔生成焓)：

物质	$\Delta_f H_m^\theta/(J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1})$	$C_{p,m}/(J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1})$
$C_2H_2(g)$	226.73	/
$O_2(g)$	0	/
$CO_2(g)$	-393.51	36.0+0.020 0T
$H_2O(g)$	-241.84	32.6+0.012 0T

3. 反应

$$C_6H_5COCH_2Br + C_5H_5N \longrightarrow (C_6H_5COCH_2NC_5H_5)^+ + Br^-$$

在甲醇熔剂中进行，已知反应物的初浓度均为0.038 5 $mol\cdot L^{-1}$，35 ℃时用一个电导池浸入溶液中测得溶液的电阻 R 与时间 t 的关系如下：

t/min	0	53	110	153	∞
R/Ω	78 190	9 200	5 100	3 958	801

已知该反应为二级反应，求速度常数。

4. 电池：

Pt, H_2 (p^θ = 100 kPa) | HCl (m = 0.1 $mol\cdot kg^{-1}$, γ = 0.796) ‖ KCl (m = 0.1 $mol\cdot kg^{-1}$, γ = 0.796), Hg_2Cl_2 | Hg, Pt

测得25 ℃时的电动势 E=0.398 V，假定 m=0.1 $mol\cdot kg^{-1}$的KCl和HCl两个溶液中的 γ 相同，并且 m=0.1 $mol\cdot kg^{-1}$的KCl溶液中 $\gamma_\pm=\gamma$。

(1) 写出该电池的电极反应和电池反应；

(2) 计算25 ℃时，KCl浓度为 m=0.1 $mol\cdot kg^{-1}$时甘汞电极的电极势 φ(甘汞) = ______ V。

(3) 计算该电池中1 mol H_2发生反应时 $\Delta_r G_m$ = ______ $kJ\cdot mol^{-1}$。

5. 液体A和B形成理想溶液。现有一含A的物质的量分数为0.4的蒸气相，放在一个带活塞的气缸内，恒温下将蒸气缓慢压缩。已知 p_A^* 和 p_B^* 分别为0.4 p^θ和1.2 p^θ，计算：

(1) 当溶液开始凝聚出来时的蒸气总压；

(2) 该溶液在正常沸点 T_b 时的组成。

6. 在1 000 ℃时，将4.4 g $CO_2(g)$充入一放有过量碳的容积为1 cm^3体积的容器中，发生下述反应：

$$CO_2(g) + C(s) = 2CO(g)$$

当反应达平衡时，混合气体的平均摩尔质量为36 $g\cdot mol^{-1}$。

(1) 计算此反应在1 000 ℃时的 K 及容器中的平衡压力。

(2) 当反应达平衡时，充入一些He(g)，使反应压力增加一倍，求当反应重新达平衡时CO(g)的质量。

(3) 如果当反应温度升高10 ℃时，K 的值增加一倍，求此反应的 $\Delta_r H_m$、$\Delta_r G_m$和 $\Delta_r S_m$（假设 $\Delta C_p=0$）。

7. 电池反应 $1/2\ Pb + \frac{1}{2}Hg_2SO_4 \longrightarrow 1/2\ PbSO_4 + Hg(l)$ 的电动势在 298 K 时为 0.9647 V，温度系数为 $1.74 \times 10^{-4}\ V \cdot K^{-1}$。

(1)写出电池表示式；

(2)求 $\Delta_r G_m$，$\Delta_r H_m$ 和 Q_r；

(3)300 K，0.2 $mol \cdot kg^{-1}$ 的 H_2SO_4 溶液，平均活度系数为 0.210，求电解质活度 a。

8. 气体 AsH_3 分解为 As(s) 和 H_2 的速率是一级反应，在一个真空容器中，引入 AsH_3，当 $t=0$ 时，$p^0=1$ 大气压。在 3 h 后，$p=874$ mmHg，确定在无限长时间的 p 值，p 对时间的变化如何？算出常数 k 和 $t_{1/2}$。(k 是速率常数，$t_{1/2}$ 是反应完成一半所需的时间)

综合练习题八

一、选择题

1. 在 158 ℃与 13 ℃之间工作的热机的最大效率是

(A) 91.77%　　(B) 50.70%

(C) 33.64%　　(D) 39.67%

2. 涉及焓的下列说法中正确的是

(A)化学反应中系统的焓变不一定大于内能变化

(B)单质的焓值均等于零

(C)在等温过程中焓变为零

(D)在绝热可逆过程中焓变为零

3. 关于热力学可逆过程,下面的说法中不正确的是

(A)可逆过程不一定是循环过程

(B)在等温可逆过程中,系统做功时,系统损失的能量最小

(C)在等温可逆过程中,环境做功时,系统得到的功最小

(D)可逆过程中的任何一个中间态都可从正逆两个方向到达

4. 一气体,其状态方程为 $pV = RT + bp$,式中常数 b 为一正值,则气体膨胀系数 $\alpha = 1/V(\partial V/\partial T)_p$

(A)小于理想气体的 α　　(B)等于理想气体的 α

(C)大于理想气体的 α　　(D)不确定

5. 300 K, n mol 理想气体, 由某一状态变到另一状态时, 熵变为 $-21.5\ \mathrm{J \cdot K^{-1}}$, 系统的吉氏函数变化为

(A) −6 450 J　　(B) 6 450 J

(C) 6 450n J　　(D) $\Delta H = -6\ 450$ J

6. 1 mol Ag(s)在等容下由 273.2 K 加热到 303.2 K。已知在该温度区间内 Ag(s)的 $C_{V,m} = 24.48\ \mathrm{J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}}$,则其熵变为

(A) $2.531\ \mathrm{J \cdot K^{-1}}$　　(B) $5.622\ \mathrm{J \cdot K^{-1}}$

(C) $25.31\ \mathrm{J \cdot K^{-1}}$　　(D) $56.22\ \mathrm{J \cdot K^{-1}}$

7. 恒温时 B 溶解于 A 形成溶液。若纯 B 的摩尔体积大于溶液中 B 的偏摩尔体积,则增加压力将使 B 在 A 中的溶解度

(A) 增加　　(B)减小

(C) 不变　　(D) 不确定

8. 298 K 时,A、B 两种气体在水中的亨利常数分别为 k_1 和 k_2,且 $k_1 > k_2$,则当 $p_1 = p_2$ 时,A、B 在水中的溶解量 c_1 和 c_2 的关系为

(A) $c_1 > c_2$　　(B) $c_1 < c_2$

(C) $c_1 = c_2$　　(D)不能确定

9. 等概率原理只适用于

(A) 非孤立体系　　　　(B) 处在平衡状态的孤立体系

(C) 未达到平衡的孤立体系　　　　(D) 处在平衡状态的非孤立体系

(E)近平衡的孤立体系

10. 在 298.15 K 时，对于 CH_3D 气体的熵值，应有

(A) 量热熵 > 统计熵　　　　(B) 量热熵 = 统计熵

(C) 量热熵 ≥ 统计熵　　　　(D) 量热熵 < 统计熵

11. 当体系的 U, N, V 确定后,则

(A) 每个粒子的能级 1，2…i 一定,但简并度 g_1，g_2…g_i 及总微观状态数不确定

(B) 每个粒子的能级 1，2…i 不一定,但简并度 g_1，g_2…g_i 及总微观状态数皆确定

(C) 每个粒子的能级 1，2…i 和简并度 g_1，g_2… g_i 皆可确定,但微观状态数不确定

(D) 每个粒子的能级 1，2…i 和简并度 g_1，g_2…g_i 及微观状态数均确定

12. 配分函数表达式 q 不正确的是

(A) $q = \sum g_i \cdot \exp(-\varepsilon_i/kT)$　　　　(B) $q = \sum \exp(-\varepsilon_i/kT)$

(C) $q = \exp(-\varepsilon_i^0)\sum g_i \cdot \exp(-\varepsilon_i/kT)$　　　　(D) $q = \exp(\varepsilon_i^0)\sum g_i \cdot \exp(-\varepsilon_i/kT)$

13. 二元恒沸混合物的组成

(A)固定　　　　(B) 随温度而变

(C) 随压力而变　　　　(D) 无法判断

14. $CaCO_3(s)$，$CaO(s)$，$BaCO_3(s)$，$BaO(s)$ 及 $CO_2(g)$ 构成的一个平衡物系，其组分数为

(A) 2　　　　(B) 3

(C) 4　　　　(D) 5

15. 在 298 K 时,气相反应 $H_2 + I_2 = 2HI$ 的 $\Delta_r G_m^0 = -16\ 778\ J \cdot mol^{-1}$,则反应的平衡常数 K_p 为

(A) 2.0×10^{12}　　　　(B) 5.91×10^6

(C) 873　　　　(D) 18.9

16. 某可逆性电池在以下三种情况下放电:①电流趋近于零;②有一定大小的工作电流;③短路　这三种情况下,会导致

(A)电池电动势的改变　　　　(B)电池的工作电压不变

(C)所能输出的电能相同　　　　(D)所能输出的电功率不同

17. 为了精确测定诸电极的 $E°$值,下列方法可行的是

(A) 精确配制出各电极活性物质的活度为 1 的溶液组成电池，测定电池的电动势

(B) 由电解质活度、电解质离子平均活度及与它们相应的浓度之间的关系,求得电解质活度为 1 时的浓度,以此配制电解液,进行电动势测量

(C) 由实验测定热力学数据(如 $\Delta_r G_m^0$)，然后计算 E^0

(D) 配制浓度不同的一系列电解质溶液，测出待定电极与标准氢电极组成的电池的一系列电动势 E 值，用外推法求出 E^0

18. 当反应物和产物的活度都等于 1 时,要使该反应能在电池内自发进行,则

(A) E 为负值　　　　(B) E 为负值

(C) E 为零　　　　　　　　　　　　　(D)上述都不对

19. 气体反应的碰撞理论的要点是

(A) 气体分子可看成刚球，一经碰撞就能引起反应

(B) 反应分子必须互相碰撞且限于一定方向才能引起反应

(C) 反应物分子只要互相迎面碰撞就能引起反应

(D) 一对反应分子具有足够的能量的迎面碰撞才能引起反应

20. 用物理方法测定化学反应速率的主要优点在于

(A)不要控制反应温度　　　　　　　　(B)不要准确记录时间

(C)不需要很多玻璃仪器和药品　　　　(D)可连续操作、迅速、准确

21. 当一反应物的初始浓度为 0.04 $mol \cdot L^{-1}$时，反应的半衰期为 360 s，初始浓度为 0.024 $mol \cdot L^{-1}$时，半衰期为 600 s，则此反应为

(A)0 级反应　　　　　　　　　　　(B) 1.5 级反应

(C) 2 级反应　　　　　　　　　　　(D) 1 级反应

22. Langmuir 吸附等温式有很多形式，而最常见的是 $\theta = bp/(1+bp)$，但它不适用于

(A) 多种分子同时被强吸附　　　　　(B) 单分子层吸附

(C) 物理吸附　　　　　　　　　　　(D) 化学吸附

23. 已知 20 ℃ 时，水的表面张力为 0.072 88 $N \cdot m^{-1}$，汞的表面张力为 0.483 $N \cdot m^{-1}$，汞－水的界面张力为 0.375 $N \cdot m^{-1}$，则水在汞表面上为

(A) 润湿　　　　　　　　　　　　　(B) 不润湿

(C) 完全润湿(铺展)　　　　　　　　(D) 不铺展

24. 当在空气中形成一个半径为 r 的小气泡时，泡内压力与泡外压力之差为

(A)$2\sigma/r$　　　　　　　　　　　　(B)$4\sigma/r$

(C) 4σ　　　　　　　　　　　　　(D) 0

25. 溶胶与高分子溶液的主要区别在于

(A)粒子大小不同　　　　　　　　　(B)渗透压不同

(C)丁达尔效应的强弱不同　　　　　(D)相状态和热力学稳定性不同

二、计算题

1. 在 298.15 K 及 $p^{\ominus}$ 下，1 mol 过冷水蒸气变为同温同压下的水，求此过程的 ΔG，已知 298.15 K 时水的蒸气压为 3 167 Pa。

2. 乙醇热分解反应 $(C_2H_5)_2O \longrightarrow CH_3CHO + C_2H_6$ 的热机理为：

$$(C_2H_5)_2O \xrightarrow{k_1} CH_3\cdot + C_2H_5OCH_2\cdot$$

$$CH_3\cdot + (C_2H_5)_2O \xrightarrow{k_2} C_2H_6 + C_2H_5OCH_2\cdot$$

$$C_2H_5OCH_2\cdot \xrightarrow{k_3} CH_3\cdot + CH_3CHO$$

$$CH_3\cdot + C_2H_5OCH_2\cdot \xrightarrow{k_4} (C_2H_5)_2$$

设 $CH_3\cdot$ 和 $C_2H_5OCH_2\cdot$ 处于稳定态，试建立总反应的动力学方程。

3. 电池

$$Hg, Hg_2Br_2(s) \mid NaBr\text{水溶液} \mid AgBr(s), Ag$$

在 25 ℃左右时的电动势与温度的关系是：

$$E = 68.04 + 0.312(t - 25)$$

式中，E 的单位是 mV，t 为摄氏温度。试写出电极反应，电池反应，并计算 25 ℃时反应的 $\Delta_r G_m$、$\Delta_r H_m$ 和 $\Delta_r S_m$。

4. A 和 B 形成理想溶液。某一点温度下纯 A 的饱和蒸气压为 $0.4p^0$，纯 B 的饱和蒸气压为 $1.2\,p^0$。在一密闭容器中有 1 mol A 和 1 mol B，在该温度下达气液平衡时液相组成是 B 的摩尔分数为 0.400，求气相组成，并求气相中 A、B 的物质的量。设蒸气压服从理想气体状态方程。

5. 在一容积为 2 dm^3 的密闭玻璃容器中，于 298 K 时通入某气体 A，使 A 的压力达 53.33 kPa。在此温度下 A 不发生反应，容器内无其他气体。将此体系加热至 573 K，A 发生如下的分解反应：

$$A(g) \rightleftharpoons B(g) + C(g)$$

并达到平衡。

(1) 测得平衡时体系的总压为 186.7 kPa，求该反应的标准平衡常数 K^0 和标准摩尔吉布斯自由能变 $\Delta_r G_m^0$；

(2) 在如上温度 573 K 下，又向该容器中加入 0.02 mol 的 B(g)，计算原来通入的 A(g) 的平衡转化率。

6. 25 ℃电池 Pt, H_2 (101 325 Pa) | 稀 NaOH 水溶液 | $Ag_2O(s)$, Ag 的电动势为 1.172 V。已知 25 ℃时 $H_2O(l)$ 标准摩尔生成吉氏函数 $\Delta_f G_m^0 = -237.19\ kJ \cdot mol^{-1}$。求 25 ℃反应 $Ag_2O(s) \longrightarrow 2Ag(s) + 1/2O_2(g)$，达平衡时 O_2 的压力。H_2、O_2 均可视为理想气体。

7. 当一气相反应 $2A \longrightarrow P$ 在一密闭容器中进行时，实验测得反应器内气体的总压随时间的变化如下：

t/s	0	100	200	300	400
p/kPa	53.5	42.9	38.4	35.7	34.1

(1) 求此反应的级数和速率系数；

(2) 当反应物消耗掉 60% 时需多少时间？

8. 某反应在 15.05 ℃时的速率常数为 $34.40 \times 10^{-3}\ L \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$，在 40.13 ℃时的速率常数为 $189.9 \times 10^{-3}\ L \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$。求该反应的活化能，并计算 25.00 ℃时的速率常数。

综合练习题九

一、选择题

1. $\Delta G=0$ 的过程应满足的条件是

(A) 等温等压且非体积功为零的可逆过程

(B) 等温等压且非体积功为零的过程

(C) 等温等容且非体积功为零的过程

(D) 可逆绝热过程

2. 关于熵的性质，下面的说法中不正确的是

(A)环境的熵变与过程有关

(B)某些自发过程中可以为系统创造出熵

(C)熵变等于过程的热温熵

(D)系统的熵等于系统内各部分熵之和

3. 下列过程中，系统内能变化不为零的是

(A)不可逆循环过程　　(B)可逆循环过程

(C)两种理想气体的混合过程　　(D)纯液体的真空蒸发过程

4. 对于独立粒子体系，$dU=\sum n_i d\varepsilon_i+\sum \varepsilon_i dn_i$，式中的第一项物理意义是

(A)热　　(B)功

(C)能级变化　　(D)无确定意义

5. 在一定 T、p 下，汽化焓 $\Delta_{vap}H$、熔化焓 $\Delta_{fus}H$ 和升华焓 $\Delta_{sub}H$ 的关系是

(A) $\Delta_{sub}H>\Delta_{vap}H$　　(B) $\Delta_{sub}H>\Delta_{fus}H$

(C) $\Delta_{sub}H=\Delta_{vap}H+\Delta_{fus}H$　　(D) $\Delta_{vap}H>\Delta_{sub}H$

6. 1 mol 理想气体向真空膨胀，若其体积增加到原来的 10 倍，则体系、环境和孤立体系的熵变分别为

(A)19.14 $J\cdot K^{-1}$，-19.14 $J\cdot K^{-1}$，0　　(B) -19.14 $J\cdot K^{-1}$，19.14 $J\cdot K^{-1}$，0

(C)19.14 $J\cdot K^{-1}$，0，19.14 $J\cdot K^{-1}$　　(D)0，0，0

7. 稀溶液的依数性包括蒸气压下降、沸点升高、凝固点降低和渗透压，下面的陈述都与它们有关，其中正确的是

(A) 只有溶质不挥发的稀溶液才有这些依数性

(B) 所有依数性都与溶液中溶质的浓度成正比

(C) 所有依数性都与溶剂的性质无关

(D) 所有依数性都与溶质的性质有关

8. 关于偏摩尔量，下面的说法中正确的是

(A) 偏摩尔量的绝对值都可求算

(B) 系统的容量性质才有偏摩尔量

(C) 同一系统的各个偏摩尔量之间彼此无关

(D) 没有热力学过程就没有偏摩尔量

9. 在 298.15 K、p^0下，摩尔平动熵最大的气体为

(A) H_2　　(B) CH_4

(C) NO　　(D) CO_2

10. 下述说法不正确的是

(A) 玻兹曼统计只适用于独立粒子体系

(B)费米－狄拉克统计适用于由电子、质子、中子以及由奇数个粒子构成的体系

(C)玻色－爱因斯坦统计适用于由光子以及由偶数个粒子构成的体系

(D)经典统计和量子统计的最概然分布表达式相同

11. 若规定粒子在 0 K 的能值为零，则在 0 K 时，系统的热力学函数不一定等于零的是

(A) U　　(B) H

(C) F　　(D) S

12. 用相律和 Clapeyron 方程分析常压下水的相图所得出的下述结论中不正确的是

(A) 在每条曲线上，自由度 $f=1$

(B) 在每个单相区，自由度 $f=2$

(C) 在水的凝固点曲线上，ΔH_m(相变) 和 ΔV_m 的正负号相反

(D) 在水的沸点曲线上任一点，压力随温度的变化率都小于零

13. 区别单相系统和多相系统的主要根据是

(A) 化学性质是否相同　　(B) 物理性质是否相同

(C) 物质组成是否相同　　(D) 物理性质和化学性质是否都相同

14. 某实际气体反应在温度为 500 K，压力为 202.6×10^2 kPa 下的平衡常数 $K_f^0=2$，则该反应在 500 K、20.26 kPa 下反应的平衡常数 K_f^0 为

(A) 2　　(B) >2

(C) <2　　(D) ≥2

15. 900 ℃时氧化铜在密闭的抽空容器中分解，反应为：

$$2CuO(s) = Cu_2O(s) + 1/2O_2(g)$$

测得平衡时氧气的压力为 1.672 kPa，则其平衡常数 K^0 为

(A)0.016 5　　(B)0.128

(C)0.008 25　　(D)7.81

16. 在电导测量实验中，应该采用的电源是

(A)直流电源

(B)交流电源

(C)直流电源或交流电源

(D)测固体电导用直流电源，测溶液电导用交流电源

17. 当有电流通过电极时，电极发生极化。电极极化遵循的规律是

(A)电流密度增加时，阴极极化电势增加，阳极极化电势减少

(B)电流密度增加时，在原电池中，正极电势减少，负极电势增加，在电解池中，阳极电势增加，阴极电势减少

(C)电流密度增加时，在原电池中，正极电势增加，负极电势减少，在电解池中，阳极电势增加，阴极电势减少

(D)电流密度增加时，在原电池中，正极电势减少而负极电势增大，在电解池中，阳极电势减少而阴极电势增大

18. 常用甘汞电极的电极反应为 $Hg_2Cl_2(s) + 2e \rightleftharpoons 2Hg(l) + 2Cl^-(aq)$，若饱和甘汞电极、摩尔甘汞电极和 0.1 $mol \cdot L^{-1}$ 甘汞电极的电极电势相对地为 φ_1、φ_2、φ_3，则 298 K 时，三者的相对大小为

(A) $\varphi_1 > \varphi_2 > \varphi_3$　　(B) $\varphi_1 < \varphi_2 < \varphi_3$

(C) $\varphi_2 > \varphi_1 > \varphi_3$　　(D) $\varphi_3 > \varphi_1 = \varphi_2$

19. 某反应，无论反应物初始浓度为多少，在相同时间和温度时，反应物消耗的浓度为定值，此反应是

(A)负级数反应　　(B)一级反应

(C)零级反应　　(D)二级反应

20. 某反应的速度常数为 0.0462 min^{-1}，若其反应物的初始浓度为 0.1 $mol \cdot L^{-1}$，则反应的半衰期为

(A)216 min　　(B)15 min

(C)30 min　　(D)1.08 min

21. 根据沉降平衡的概念可导出悬浮在液体或气体介质中的固体粒子按高度分布的定量关系式——高度分布定律，以下的说法违反高度分布定律的是

(A) 粒子质量越大，其平衡浓度随高度的变化越大

(B) 粒子体积越大，其平衡浓度随高度的变化越大

(C) 粒子的浓度降低一半的高度越大，粒子沉降的趋势越大

(D) 高度差越大，粒子浓度的变化越大

22. 有一露于空气中的圆球形液膜，若其直径是 2×10^{-3} m，比表面吉布斯函数为 0.7 $J \cdot m^{-2}$，则它所受的附加压力是

(A)1.4 kPa　　(B)2.8 kPa

(C)5.6 kPa　　(D)8.4 kPa

23. 常见的一些亚稳现象都与表面现象有关，下面的说法正确的是

(A)过饱和蒸气是由于小液滴的蒸气压小于大液滴的蒸气压所致

(B)过热液体形成的原因是新相种子小气泡的附加压力太小

(C)饱和溶液陈化，晶粒长大是因为小晶粒溶解度比大晶粒的小

(D)人工降雨时在大气中撒入化学物质的主要目的是促进凝结中心形成

24. 一定条件下液体在毛细管中上升的高度与毛细管的半径

(A)无关　　(B)成正比

(C)成反比　　(D)不确定

25. 区别溶胶与真溶液和悬浮液最简单而灵敏的方法是

(A) 乳光计测定粒子浓度　　(B) 超显微镜测定粒子大小

(C) 观察丁达尔效应　　(D) 测定 ζ 电势

二、计算题

1. 已知反应 $2Cu(s) + (1/2)O_2(g) \rightleftharpoons Cu_2O(s)$ 的 $\Delta_r G_m = -169 \times 10^3 - 7.12T\ln T + 123.4T$，求反应在 298 K 时的标准反应热和标准熵变。

2. 把 PH_3 引入一个体积稳定的容器中，$PH_3(g)$ 即分解为 $P_4(g)$ 和 $H_2(g)$。在 956 K 时，测得总压 p 与时间 t 的关系如下：

t/s	0	58	108	∞
p/kPa	35.00	36.34	36.67	36.84

$t = \infty$ 时，PH_3 完全分解为 P_4 和 H_2。设气体服从理想气体状态方程。

(1) 试推出 PH_3 的浓度与总压的关系，并求 $t = 0$ 时 PH_3 的浓度；

(2) 用积分法确定该反应是一级还是二级反应，并求反应速率常数。

3. 试设计一个电池，使其中进行下述反应：

$$Fe^{2+}(a_{Fe^{2+}}) + Ag^{+}(a_{Ag^{+}}) = Ag(s) + Fe^{3+}(a_{Fe^{3+}})$$

(1) 写出电池的表示式；

(2) 计算上述电池反应在 298 K，反应进度 ξ 为 1 mol 时的平衡常数 K_a^0；

(3) 若将过量磨细的银粉加到浓度为 0.05 mol · kg^{-1} 的 $Fe(NO_3)_3$ 人溶液中，当反应达到平衡后，Ag^+ 离子的浓度为多少？（设活度系数均为 1。已知：$\varphi_{Ag^+/Ag} = 0.7991$ V，$\varphi_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = 0.771$ V）

4. 在 101 325 Pa、57.2 ℃下丙酮(1)和甲醇(2)的溶液与气相达平衡时液相组成 $x_1 = 0.400$，气相组成为 $y_1 = 0.519$（x_1 与 y_1 均为摩尔分数）。已知同温度下纯丙酮的饱和蒸气压为 104.8 kPa，纯甲醇的饱和蒸气压为 73.5 kPa。以纯液体为标准状态，求溶液中丙酮与甲醇的活度与活度系数。

5. 反应

$$CO(g) + H_2O(g) \longrightarrow CO_2(g) + H_2(g)$$

在 1 000 K 时的平衡常数为 1.34。若 CO 和 H_2O 的配料比（摩尔比）为 1:5，试求 1 000 K 时 CO 的最大转化率。若增大压力，最大转化率如何变化？若升高温度，最大转化率如何变化？已知该反应是放热的。

6. 在 298.15 K 时，p^0 下，有一含 Zn^{2+} 和 Cd^{2+} 的浓度均为 0.1 mol · kg^{-1} 的溶液，用电解沉积的方法把它们分离，已知 $\varphi^0_{Zn^{2+}/Zn} = -0.763$ V，$\varphi^0_{Cd^{2+}/Cd} = -0.403$ V。试问：

(1) 哪种金属首先在阴极析出？用铂作阴极，H_2 气在铂上的超电势为 0.6 V

(2) 第二种金属开始析出时，前一种金属的浓度为多少. 设活度系数均为 1。

7. 对于气相单分子反应，活化熵往往可以忽略（假定活化熵为零）。计算 300 K、活化焓为 62.7 kJ · mol^{-1} 时，其反应速率常数 k 和 $t_{1/2}$。已知：普朗克常数 $h = 6.626 \times 10^{-34}$ J · s，玻兹曼常数 $k = 1.3812 \times 10^{-23}$ J · K^{-1}

8. 某反应：$A + B \longrightarrow C$

在一定温度下，实验测得如下动力学数据：

实验编号	反应物初始浓度		反应时间	经左栏所列时间后 A 的浓度为
	$c_{A,0}$/mol · L^{-1}	$c_{B,0}$/mol · L^{-1}	t/min	c_A/mol · L^{-1}
1	0.10	0.10	1600	0.05
2	0.2	0.2	800	0.10
3	0.40	0.30	400	0.20
4	0.80	0.50	200	0.40

(1)分析和综合表中实验数据你可发现哪些问题或得到什么结论?

(2)由(1)的分析结果,初步确定该反应的速率方程形式;

(3)对你所初步确定的速率方程是否正确再用表中数据作进一步论证;

(4)该反应的速率方程除在(2)中所确定的形式外还可存在其他形式?请再用表中数据作论证。

9. 某物质 A 按下式解离成 B 和 C:2A ══B + C, 若 A、B 和 C 均为理想气体,在总压力为 101 325 Pa、温度为 300 K 时测得有 40% 的 A 解离;在恒压下温度升高 10 K,A 解离 41%,求该体系的标准反应热。

综合练习题十

一、选择题

1. 下列关系式中，请指出哪个是正确的

(A) $\Delta_c H_m^0$(石墨,s) $= \Delta_f H_m^0(CO_2, g)$　　(B) $\Delta_c H_m^0(H_2, g) = \Delta_f H_m^0(H_2O, g)$

(C) $\Delta_c H_m^0(N_2, g) = \Delta_f H_m^0(2NO_2, g)$　　(D) $\Delta_c H_m^0(SO_2, g) = 0$

2. $\Delta U = Q_V$ 和 $\Delta U = Q_V = C_V(T_2 - T_1)$

(A) 前者适用于理想气体，后者适用于凝聚体系

(B) 两公式都只适用于简单状态变化的等容过程

(C) 前者适用于封闭体系不做非体积功的等容过程，后者只适用于封闭体系简单状态变化的等容过程

(D) 两公式都适用于等温等容的化学反应过程

3. 正常沸点时，液体蒸发为气体的过程中

(A) $\Delta S = 0$　　(B) $\Delta G = 0$

(C) $\Delta H = 0$　　(D) $\Delta U = 0$

4. 关于热力学基本方程 $dU = TdS - pdV$，下面的说法中准确的是

(A) 在可逆过程中，pdV 等于体积功，TdS 即为过程热

(B) pdV 是体积功

(C) TdS 是可逆热

(D) TdS 是过程热

5. 压力为 106 Pa 的 2 m^3 范德华气体进行绝热自由膨胀，直至体系压力达到 5×10^5 Pa 时为止。此变化中，该气体做功为多少？

(A) 2×106 J　　(B) 106 J

(C) 105 J　　(D) 0 J

6. 固体碘化银(AgI)有 α 和 β 两种晶型，这两种晶型的平衡转化温度为 419.7 K，由 α 型转化为 β 型时，转化热等于 6 462 $J \cdot mol^{-1}$，由 α 型转化为 β 型时的熵变 ΔS 应为

(A) 44.1 J　　(B) 15.4 J

(C) −44.1 J　　(D) −15.4 J

7. 关于偏摩尔量，下面的叙述中不正确的是

(A) 偏摩尔量是状态函数，其值与物质的数量无关

(B) 系统的强度性质无偏摩尔量

(C) 纯物质的偏摩尔量等于它的摩尔量

(D) 偏摩尔量的数值只能为整数或零

8. 在等质量的水、苯、氯仿和四氯化碳中分别溶入 100 g 非挥发性物质 B，已知它们的沸点升高常数依次是 0.52、2.6、3.85、5.02，溶液沸点升高最多的是

(A) 氯仿　　(B) 苯

(C) 水　　(D) 四氯化碳

9. 关于粒子配分函数的单位，正确的说法是

(A) 所有配分函数都无单位

(B) 所有配分函数的单位都是 $J \cdot mol^{-1}$

(C) 所有配分函数的单位都是 $J \cdot K$

(D) 定域子和离域子的配分函数的单位不同

10. 对给定的热力学体系，任何分布应满足

(A) $\sum N_i = N$ (B) $\sum N_i \varepsilon_i = U$

(C) N 及 V 一定 (D) $\sum N_i = N$ 及 $\sum N_i \varepsilon_i = U$

11. 关于振动能级 $\varepsilon^v = (V + 1/2)h\nu$ 的下列说法中，不正确的是

(A) $\varepsilon^v = (V + 1/2)h\nu$ 只适用于单维简谐振子

(B) 振动能与温度无关

(C) 振动量子数只能是正整数(包括零)

(D) 零点能 $\varepsilon^0 = h\nu/2$，可以规定它为零

12. 在一个总微观状态数为 Ω 的热力学平衡体系中，它的某一个微观状态出现的概率为

(A) $1/\Omega$ (B) $\ln\Omega$

(C) Ω (D) $\exp(\Omega)$

13. 通常情况下，对于二组分物系能平衡共存的最多相为

(A) 1 (B) 2

(C) 3 (D) 4

14. 由 $Fe(s)$，$FeO(s)$，$C(s)$，$CO(g)$，$CO_2(g)$ 五种物质组成一系统，这些物质之间建立了化学平衡，该系统的独立组分数

(A) $C=2$ (B) $C=3$

(C) $C=4$ (D) $C=5$

15. 某化合物的蒸气压 p 与 T 的关系式为 $\lg(p/Pa) = 10.65 - 2\ 560/(T/K)$，则其平均升华热为

(A) $2.128\ kJ \cdot mol^{-1}$ (B) $49.02\ kJ \cdot mol^{-1}$

(C) $9.242\ kJ \cdot mol^{-1}$ (D) $10.33\ kJ \cdot mol^{-1}$

16. 理想气体反应 $CO(g) + 2H_2(g) = CH_3OH(g)$ 的 $\Delta_r G_m$ 与温度 T 的关系为：$\Delta_r G_m = -21\ 660 + 52.92T$，若要使反应的平衡常数 $K_p > 1$，则应控制的反应温度

(A) 必须低于 409.3 ℃ (B) 必须高于 409.3K

(C) 必须低于 409.3 K (D) 必须等于 409.3K

17. 某化学反应在 298 K 时的标准吉布斯自由能变化为负值，则该温度时反应的 K_p 将是

(A) $K_p = 0$ (B) $K_p < 0$

(C) $K_p^\ominus > 1$ (D) $0 < K_p < 1$

18. 离子独立运动定律适用于

(A) 强电解质溶液 (B) 弱电解质溶液

(C) 无限稀电解质溶液　　(D) 理想稀溶液

19. 电解质水溶液属离子导体。其离子来源于

(A) 溶液中粒子热运动，引起电解质分子"电离"

(B) 偶极水分子的作用，引起电解质离解

(C) 电解质分子之间的静电作用引起分子电离

(D) 分裂电流通过溶液，引起电解质电离

20. 在 KOH 水溶液中，使用两个铂电极进行水的电解，当析出 1 mol 氢气和 0.5 mol 氧气时，需要通过的电量是(法拉第)

(A) 1　　(B) 1.5

(C) 2　　(D) 4

21. 关于化学反应速率的各种表述中不正确的是

(A) 反应速率与系统的大小无关而与浓度的大小有关

(B) 反应速率与系统中各物质浓度标度的选择有关

(C) 反应速率可为正值也可为负值

(D) 反应速率与反应方程式写法无关

22. 化学动力学是物理化学的重要分支，它主要研究反应的速率和机理。下面有关化学动力学与热力学关系的陈述中不正确的是

(A) 动力学研究的反应系统不是热力学平衡系统

(B) 原则上，平衡态问题也能用化学动力学方法处理

(C) 反应速率问题不能用热力学方法处理

(D) 化学动力学中不涉及状态函数的问题

23. 在光的作用下，O_2 可转变为 O_3，当 1 mol O_3 生成时，吸收了 3.01×10^{23} 个光子，则反应的总量子效率为

(A) 1　　(B) 1.5

(C) 2　　(D) 3

24. 表面现象在自然界普遍存在，但有些自然现象与表面现象并不密切相关，例如

(A) 气体在固体上的吸附　　(B) 微小固体在溶剂中溶解

(C) 微小液滴自动呈球形　　(D) 不同浓度的蔗糖水溶液混合

25. 表面张力是物质的表面性质，其值与很多因素有关，但是它与下列因素无关

(A) 温度　　(B) 压力

(C) 组成　　(D) 表面积

26. 已知 20 ℃ 时，水的表面张力为 $0.07288\ N\cdot m^{-1}$，汞的表面张力为 $0.483\ N\cdot m^{-1}$，汞 - 水的界面张力为 $0.375\ N\cdot m^{-1}$，则水在汞表面上

(A) 润湿　　(B) 不润湿

(C) 完全润湿(铺展)　　(D) 不铺展

27. 溶胶有三个最基本的特性，下列哪一项不在其中?

(A) 高度分散性　　(B) 热力学稳定性

(C) 多相性　　(D) 热力学不稳定性

二、计算题

1. 1 mol Ar 气从 25 ℃加热到 125 ℃，相应的压力从 4.93 bar 到 6.60 bar，假定该 Ar 气为 Vander weals 气体，其焦耳－汤姆孙系数 $\mu_{J-T}=\{(2a/RT)-b\}/c_p$ 导出 $(\Delta H/\Delta p)_T$ 表示式，并计算该过程的 ΔH。已知 $a=1.363\ dm^6\cdot mol^{-2}$；$b=0.032\ 19\ dm^3\cdot mol^{-1}$；$c_p=20.786\ J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}$；$p^0=10^5 Pa$。

2. 水在 373.15 K 时的汽化热为 $4.07\times10^4\ J\cdot mol^{-1}$。试计算 1 mol 水在 373.15 K 和 101 325 Pa 下转化为同温度下压力为 $0.5\times101\ 325$ Pa 水汽过程中的 ΔS 和 ΔG。

3. 某有机化合物 A，在酸的催化下发生水解反应。当 50 ℃时在 pH＝5 的溶液中进行时，其半衰期 $t_{1/2}=69.3$ min；在 pH＝4 的溶液中进行时，其半衰期 $t_{1/2}=6.93$ min，且知在两个pH 值的各自条件下 $t_{1/2}$ 均与 A 的初始浓度无关。设反应的速度方程为：$-d[A]/dt=k[A]^{\alpha}[H^+]^{\beta}$，式中为酸的浓度，其单位是：$mol\cdot L^{-1}$。

(1)试推证 $\alpha=1,\beta=1$；

(2)求 50 ℃时速度常数 k_A 的值，并注明其单位；

(3)求 50 ℃时在 pH＝3 的水溶液中，A 水解 80%需多少时间？

4. 已知下列电池

$$Zn(s)|ZnCl_2(m=0.555)|AgCl(s)-Ag(s)$$

在 298 K 时的电动势 $\varepsilon=1.015$ V，温度系数 $(\partial E/\partial T)_p=-4.02\times10^{-4}\ V\cdot K^{-1}$，$\varphi^0_{Zn^{2+}/Zn}=-0.763$ V，$\varphi^0_{AgCl/Ag}=0.222$ V。试：

(1)写出通电 2F 的电池反应；

(2)计算上述电池反应的平衡常数；

(3)求电解质 $ZnCl_2$ 中离子的平均活度系数；

(4)在一定浓度条件下，上述电池短路与可逆放电两情况下吸放的热量各为多少？

5. 25 ℃在一个两组分的溶液中，组分 1 的平衡蒸气压可用下式表示：

$$p_1=200x_1(1+2x_2^2+6x_2^3)\qquad (torr)$$

(1)对组分 1，计算拉乌尔定律常数(p_1^*)和亨利定律常数(k_x)。

(2)以纯溶剂为标准态，计算当 $x_1=0.50$ 时，组分 1 的活度系数。

(3)以符合亨利定律的纯溶质为标准态，计算 $x_1=0.50$ 时组分 1 的活度系数。

6. 已知 25 ℃时，苯蒸气和液态苯的标准生成热($\Delta_f H_B^0$)分别为 82.93 $kJ\cdot mol^{-1}$ 和 48.66 $kJ\cdot mol^{-1}$，苯在 101 325 Pa 下的沸点是 80.1 ℃。若 25 ℃时甲烷溶在苯中，平衡浓度 $x(CH_4)=0.004\ 3$ 时，则与其平衡的气相中，CH_4 的分压力为 245 kPa。试计算：

(1)25 ℃，当 $x(CH_4)=0.01$ 时的甲烷苯溶液的蒸气总压 p；

(2)与上述溶液成平衡的气相组成 $y(CH_4)$。

7. 理想气体反应：$N_2O_4(g)\longrightarrow 2NO_2(g)$，平衡时气相混合物的密度在 288 K，$p^0$ 时为 $\rho_1=3.62\ g\cdot L^{-1}$；在 348 K，$p^0$ 时为 $\rho_2=1.84\ g\cdot L^{-1}$。$N_2O_4$ 的摩尔质量为 92.02 $g\cdot mol^{-1}$。离解反应的 $\Delta C_p=\sum\nu_i C_{p_i}=0$。

(1)写出 N_2O_4 的平衡离解度 α 与平衡气相密度 ρ 以及温度 T 的函数式；

(2)求 288 K 和 348 K 时 N_2O_4 离解反应的平衡常数 K_{p288} 和 K_{p348}；

求上述反应的 ΔH° 和 ΔS°。

8. 测得电池

$$Pt, H_2(p^\ominus) \mid HBr溶液 \mid AgBr(s), Ag$$

在25 ℃,HBr溶液的质量摩尔浓度为0.001 850 mol · kg^{-1}时的电动势为0.369 7 V,求溶液的离子平均活度系数。已知25 ℃时电极 $Br^- \mid AgBr, Ag$ 的标准电极电位为0.071 1 V。

9. 在压力为101.325 kPa下,反应 $2Ca(l) + ThO_2(s) = 2CaO(s) + Th(s)$ 在电池内进行时,在1 375 K和1 275 K的 $\Delta_r G_m$ 分别是20.92和28.48 kJ · mol^{-1}。计算:

(1)电池反应在1 375 K时的 K_a, $\Delta_r G_m$, $\Delta_r G_m^\ominus$ 和 $\Delta_r S_m^\ominus$,并计算电池在该温度恒温可逆操作时的 $Q_{可}$ 和 $W_{电}$。

(2)在101.325 kPa时,Ca(l)还原 ThO_2 所需的最低温度。

主要参考书目

[1]傅献彩,沈文霞,姚天扬编.物理化学(第四版).北京:高等教育出版社,1996

[2]傅献彩,沈文霞,姚天扬编.物理化学习题解答.南京:江苏教育出版社,1998

[3]胡英主编,吕瑞东,刘国杰,叶汝强等编,面向21世纪课程教材,物理化学.北京:高等教育出版社,1999

[4]朱文涛编著.物理化学.北京:清华大学出版社,1996

[5]印永嘉,李大珍编,物理化学简明教程;高等教育出版社,1996

[6]李大珍编.化学热力学基础.北京:北京师范大学出版社,1982

[7]P. W. Adkins. Physical Chemistry. Oxford University,1990

[8]田昭武,周绍民主编.大学化学疑难辅导丛书.福州:福建科学技术出版社,1988

[9][法]F·勒巴日等.李宣文,黄志渊译.接触催化.北京:石油工业出版社,1984

习题参考答案

1.1 **化学热力学**

一、选择题

1. D 2. B 3. A 4. B 5. A 6. B 7. C 8. C 9. C 10. D 11. D 12. D 13. C 14. A 15. C 16. C 17. A 18. A 19. A 20. D 21. B

二、填空题

1. $\Delta U=0;\Delta H=0;\Delta S>0;\ \Delta F<0$
2. $\Delta U=0;\Delta H=0;\Delta S=0;\ \Delta F=0;\ \Delta G=0$
3. $\Delta U>0;\Delta H>0;\Delta S>0;\ \Delta F<0;\Delta G<0$
4. $\Delta U<0;\Delta H<0;\Delta S<0$
5. $\Delta U<0;\Delta H<0;\Delta S=\Delta H/T;\Delta F>0;\ \Delta G=0;\Delta S<0$
6. $\Delta U=0;\Delta H=0;\ \Delta S>0,\Delta F<0;\ \Delta G>0$
7. $Q=0;W=0;\ \Delta U=0;\ \Delta H>0;\ \Delta S>0$
8. $Q=0;W=(p_2V_2-p_1V_1)/(1-\gamma);\Delta U=(p_1V_1-p_2V_2)/(1-\gamma);\Delta H=\gamma(p_1V_1-p_2V_2)/(1-\gamma)$
9. $W=RT\ln(V_2/V_1)+a(1/V_2-1/V_1);Q=RT\ln(V_2/V_1);\Delta U=a(1/V_1-1/V_2);\Delta H=2a(1/V_1-1/V_2);\Delta S=R\ln(V_2/V_1);\Delta F=a(1/V_1-1/V_2)-RT\ln(V_2/V_1);\Delta G=2a(1/V_1-1/V_2)-RT\ln(V_2/V_1)$
10. (A) $2R\ln 2\ \mathrm{J\cdot K^{-1}}$; (B) 0; (C) 0; (D) $-2R\ln 2\ \mathrm{J\cdot K^{-1}}$

三、计算题

1. $\Delta S_{体}=959.06\ \mathrm{J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}};\Delta S_{总}=790.14\ \mathrm{J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}}$
2. $\lg p_1=-879.8/T+9.772$
3. $\Delta G=326.73\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}};\Delta S=-35.57\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}}$
4. (1) $T_b=352.3$ K;(2) $\Delta U=Q=32\ 070$ J, $\Delta S=99.35\ \mathrm{J\cdot K^{-1}};\Delta G=0$
5. (1) $T_1=T_2$;(2) $\Delta U=0,\Delta H=b(p_2-p_1),\Delta S=nR\ln(V_2/V_1)$;(3)温度升高

1.2. **宏观反应动力学**

一、选择题

1. D 2. C 3. D 4. C 5. B 6. C 7. B 8. B 9. A 10. A 11. D 12. D 13. D 14. C 15. D 16. C 17. B 18. C 19. C 20. C

二、填空题(略)

三、计算题

1. (1) $Ea = 51.2\ \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; $k = 70.5 \times 10^{-3}\ \text{s}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{L}$

(2) $Ea = E_2 + 1/2(E_1 + E_3 - E_4)$

2. (1) $9.64 \times 10^{-5}\ \text{h}^{-1}$; (2) 3 700 h; (3) 287.9 K

3. 略

4. $k = 4.0\ \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$

5. 与综合练习九计算题2 相同

6. $k_1 = 2.4 \times 10^{-5}\ \text{s}^{-1}$; $k = 1.4 \times 10^{8}\ \text{s}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{L}$

1.3. 微观反应动力学

一、选择题

1. D 2. C 3. D 4. C 5. D 6. C 7. B 8. C 9. D 10. B 11. A 12. B 13. B 14. D 15. D 16. D 17. D 18. C 19. B 20. A 21. D

二、填空题(略)

三、计算题

1. $k = 1.96 \times 10^{-9}\ \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$

2. $E = 112.4\ \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; $\Delta^{\neq} S_m = 26.5\ \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

3. (1) $A = 1.95 \times 10^{13}\ \text{s}$, $E = 103\ \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; (2) $\Delta^{\neq} S_m = 3.0\ \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\Delta^{\neq} H_m = 101\ \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\Delta^{\neq} G_m = 100\ \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

4. (1) $A = 6.16 \times 10^{4}\ \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$; (2) $A = 1.62 \times 10^{8}\ \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$

5. (1) $k_{298} = 2.78\ \text{s}^{-1} \cdot \text{mol}^{-2} \cdot \text{L}^2$

(2) $\Delta_r H_m = 494.32\ \text{kJ}$; $\Delta_r S_m = 1.42\ \text{kJ}$; $\Delta_r G_m = 71.16\ \text{kJ}$

2.1 化学势和电化学势

一、选择题

1. A 2. C 3. B 4. B 5. A 6. C 7. B 8. B 9. D 10. C 11. C 12. B 13. D 14. A 15. D 16. A 17. A 18. B 19. B 20. D

2.2 溶液热力学

一、选择题

1. C 2. A 3. C 4. A 5. A 6. A 7. D 8. C 9. D 10. B 11. B 12. C 13. A 14. C 15. B 16. A 17. D 18. B 19. A 20. B 21. B

二、填空题(略)

三、计算题

1. $RT\ln f = RT\ln p + Bp + c/2p^2 + \cdots$

2. (1) $a_A = 0.814\ 3$; $a_B = 0.894\ 3$; (2) $\gamma_A = 1.63$; $\gamma_B = 1.79$; (3) $\Delta_{mix} G = -158\ 2\ \text{J}$; (4) $\Delta_{mix} G^{id} = -6\ 915\ \text{J}$

3. (1) $T_f = 271.68\ \text{K}$; (2) $T_b = 373.56\ \text{K}$; (3) $\Pi = 1.96 \times 10^{6}\ \text{Pa}$

4. (1) $\gamma = 0.426\ 7$; (2) $\Delta\mu = -2\ 514\ \text{J}$

5. $x_B = 0.038\ 46$，可溶解 1.799 8 g HCl

6. A、B 可完全反应，溶液组成为 $n_{AB} = 1\ \text{mol}$，$n_B = 3\ \text{mol}$；$p = 63.325\ \text{kPa}$,

$p_{AB}=3.325\ kPa, p_B=60\ kPa; y_{AB}=0.053, y_B=0.947$

2.3 相平衡

一、选择题

1. A　2. B　3. C　4. D　5. A　6. D　7. A　8. B　9. C　10. C　11. C　12. A　13. C
14. D　15. D　16. D　17. D　18. D　19. A　20. B　21. C

二、填空题(略)

三、计算题

1. $M_\gamma=128$

2. (1)13.036 kJ;3.384 kJ;16.42 kJ

   (2)109.9 K ; 23.5 kPa

3. 略

4. 略

5. 略

2.4 化学平衡

一、选择题

1. D　2. A　3. B　4. A　5. B　6. A　7. D　8. D　9. C　10. D　11. D　12. A　13. D
14. A　15. C　16. B　17. A　18. D　19. C　20. C　21. A

二、证明题(略)

三、计算题

1. $\Delta_r G_m=\Delta_r G_m^0+RT\ln Q_p>0; Q_p=(p_{O_2}/p^0)^{-1/2}$, $p_{O2}=0.21\ p^0$

2. $\Delta_r G_m(823\ K)=29.34\ kJ\cdot mol^{-1}$,不生成 Ag_2O

3. (1) $\Delta_r H_m=-52.41\ kJ\cdot mol^{-1}; \Delta_r S_m=14.02\ J\cdot mol^{-1}$

   (2) $K_p^0=2.95\times10^3; \Delta_r G_m^0=-66.43\ kJ\cdot mol^{-1}$

4. (1) $p(298\ K)=28.53\ kPa$; (2) $p(323\ K)=74.47\ kPa$; (3) $T_b=332\ K$

2.5 电化学

一、选择题

1. D　2. C　3. C　4. A　5. C　6. D　7. D　8. D　9. D　10. B　11. B　12. D　13. A
14. B　15. C　16. B　17. C　18. D　19. B　20. C　21. B　22. D

二、计算题

1. (1)0.042 05 V; (2)8 115 $J\cdot mol^{-1}$; (3)0; (4)3 246 $J\cdot mol^{-1}$

2. $\Delta_r G_m=-44.9\ kJ\cdot mol^{-1}; \Delta_r H_m=-12.5\ kJ\cdot mol^{-1}; \Delta_r S_m=109\ J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}$
$(\partial E^0/\partial T)_p=5.65\times10^{-4}\ V\cdot K^{-1}$

3. (1) $-8.53\times10^{-4}\ V\cdot K^{-1}$; (2) 1.25 V

4. $-5.864\times10^5\ J\cdot mol^{-1}$

5. (1) 1.44×10^{35}; (2) 5.97×10^{81}; (3) 2.54×10^{-27}

6. $-3.183\times10^5\ J\cdot mol^{-1}$

7. 3.39×10^{-16} Pa

2.6 表面现象与胶体化学

一、选择题

1. D 2. C 3. A 4. B 5. C 6. B 7. D 8. B 9. C 10. A 11. D 12. D 13. D 14. C 15. A 16. C 17. C 18. B 19. C 20. D 21. B

二、计算题

1. 0.008 m

2. (1)$\theta = 160.8°$，θ 大于 90°，所以不能铺开；(2)$\theta = 135.3°$，θ 大于 90°，所以不能铺开

3. 4.66×10^{-6} mol · m^{-2}

4. $Q = 9.36 \times 10^{-6}$ J；$W = -1.439 \times 10^{-5}$ J；$\Delta H = 2.375 \times 10^{-5}$ J；$\Delta G = 1.439 \times 10^{-5}$ J；$\Delta S = 3.14 \times 10^{-8}$ J · K^{-1}

5. 6.05×10^{-8} mol · m^{-2}

6. 3.88×10^{-2} V

7. (1)带正电荷

(2)$CaCl_2$浓度在 0.2×10^{-3}mol · L^{-1}和 0.04 mol · L^{-1}之间

3 统计热力学

一、选择题

1. D 2. A 3. A 4. C 5. D 6. C 7. D 8. C 9. D 10. A 11. D 12. B 13. D 14. C 15. C 16. C 17. A 18. B 19. D 20. C 21. B 22. A 23. B 24. A 25. C 26. C 27. A

二、计算题

1. $n_1/n_2 = 1.05$(300 K)；$n_1/n_2 = 0.63$(500 K)

2. 3.88×10^{30}；151.1 J · K^{-1}

3. 3 123 K；5.3×10^{-3}；1；0

4. 3.31×10^{-47} kg · m^2；12.1 K；24.63；35 J · K^{-1} · mol^{-1}

5. (1)4.29×10^{30}；(2)71.6；(3)3；(4)204.8J · K^{-1} · mol^{-1}

4 非平衡热力学

一、选择题

1. B 2. C 3. A,D 4. C,D 5. A 6. D 7. B 8. D 9. D 10. D 11. B 12. D 13. D 14. B 15. D 16. D 17. D 18. D 19. B 20. B

二、计算题

1. $\langle Z \rangle^2(1\ \mu s) = (1.4 \times 10^{-9}\ m)^2$；$\langle Z \rangle^2(1\ ms) = (4.5 \times 10^{-8}\ m)^2$

$\langle Z \rangle^2(1\ s) = (1.4 \times 10^{-6}\ m)^2$；$\langle Z \rangle^2(1\ min) = (1.1 \times 10^{-5}\ m)^2$

$\langle Z \rangle^2(1\ h) = (8.5 \times 10^{-5}\ m)^2$；$\langle Z \rangle^2(1\ a) = (7.9 \times 10^{-3}\ m)^2$

2. $D_{(1)} = 3.4 \times 10^{-12}\ m^2 \cdot s^{-1}$；$D_{(2)} = 3.2 \times 10^{-12}\ m^2 \cdot s^{-1}$；$D_{(3)} = 3.5 \times 10^{-12}\ m^2 \cdot s^{-1}$

3. $j_B = -D(c_{B0} - c_{B1})/l$

4. $\lambda = 9 \times 10^{-2}\ J \cdot K^{-1} \cdot m^{-1} \cdot s^{-1}$

5. $\tau_{xy} = 0.7\ Pa$

5 多相催化动力学

一、选择题

1. D　2. D　3. B　4. C　5. D　6. B　7. B　8. A　9. B　10. D　11. C　12. C　13. C　14. D　15. D　16. D　17. D　18. D　19. D　20. D　21. D　22. C　23. A　24. D　25. B　26. B

二、计算与推导题

1. (1) $V = k\sigma_A$；用兰缪尔公式表示 σ_A，$V = \dfrac{ka_Ap_A}{1 + a_Ap_A}$

若 A 在催化剂表面上吸附程度很小，则 $a_Ap_A \ll 1$，$1 + a_Ap_A \approx 1$，$V = ka_Ap_A$，一级反应；
若 A 在催化剂表面上吸附程度很大，则 $a_Ap_A \gg 1$，$1 + a_Ap_A \approx a_Ap_A$，$V = k$，零级反应；
(2) 吸附热 $Q = E_{a(脱)} - E_{a(吸)}$；$k = ka_A$，$E_{a(表观)} = E_{a(实)} + E_{a(脱)} - E_{a(吸)}$

2. (1) $V = \dfrac{1.36p}{0.5 + p}$，$\dfrac{p}{V} = \dfrac{0.5}{1.36} + \dfrac{p}{1.36}$；由 $\dfrac{p}{V} = \dfrac{1}{V_m a} + \dfrac{p}{V_m}$ 得 $V_m = 1.36\ cm^3 \cdot g^{-1}$

1 g 铜粉吸附氢分子的个数为 $\dfrac{V_mL}{22\ 400}$；

(2) 比表面积为 $S = A_mLn$

3. (1) $V = k\theta_Ap_B = \dfrac{kp_Ap_B}{1 + p_A}$；

(2) 当 p_A 很大时，$V = \dfrac{kp_Ap_B}{1 + p_A} = kp_B$，为一级反应

4. $V = k\theta_A\theta_B^2 = \dfrac{kp_A}{1 + p_A}p(kp^{1/2})^2$

5. 证明(略)

综合练习题一

一、选择题

1. A　2. B　3. B　4. B　5. B　6. B　7. D　8. A　9. C　10. D　11. C　12. B　13. A　14. C　15. D　16. C　17. A　18. C　19. D　20. C　21. D　22. A　23. B　24. A　25. C

二、计算题

1. (1) $Q = -W = p(V_2 - V_1) = -22\ 447.8\ J$；$\Delta U = \Delta H = 0$；$\Delta S(体) = -19.14\ J \cdot K^{-1}$；$\Delta S(环) = 74.83\ J \cdot K^{-1}$；$\Delta S(孤) = 55.69\ J \cdot K^{-1}$；$\Delta F = \Delta G = 5\ 743\ J$ (2) $Q = \Delta H = -81\ KJ$；$W = 6\ 202\ J$；$\Delta U = -74.798\ J$；$\Delta S(体) = -217\ J \cdot K^{-1}$；$\Delta S(环) = 217\ J \cdot K^{-1}$；$\Delta S(孤) = 0$；$\Delta F = W = 6\ 202\ J$；$\Delta G = 0$

2. $k = 4.4 \times 10^{-4}\ s^{-1}$

3. $\ln(p/p_0) = 2V_m/RTR'$；$p = 5\ 345\ Pa$

4. 在 x 体系中加入 $FeSO_4$后，物系沿 xB 线移动，在靠近 DG 线处，取一点 y，向 y 体系中加入水，物系沿 yA 线移动，进入 EDF 区，当物系点到达 z 点时就有 $FeSO_4 \cdot H_2O$ 固体析出，过滤可得复盐 E

5. (1) 负极　　$2Ag(s) + 2Ac^-(a_{Ac^-}) - 2e \longrightarrow 2AgAc(s)$

正极　　$Cu^{2+}(a_{Cu^{2+}}) + 2e \longrightarrow Cu(s)$

电池反应　$2Ag(s) + 2Ac^-(a_{Ac^-}) + Cu^{2+}(a_{Cu^{2+}}) \longrightarrow Cu(s) + 2AgAc(s)$

(2) $\Delta_r G_m = -zEF = -2(-0.372\ V)96\,500\ C \cdot mol^{-1} = 71.80\ kJ \cdot mol^{-1}$;

$\Delta_r S_m = zF(\partial E/\partial T)_p = 2 \times 96\,500\ C \cdot mol^{-1}[(-0.374 + 0.372)V/(308-298)\ K] = -38.6\ J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$;

$\Delta_r H_m = \Delta_r G_m + T\Delta_r S_m = 60.30\ kJ \cdot mol^{-1}$

6. $K^\theta = 2.4 \times 10^{14}$

7. (1) 0.75; (2) 1; (3) 0

8. (1) 一级反应; (2) $E_a = 80.0\ kJ \cdot mol^{-1}$; (3) $T > 325.5\ K$

综合练习题二

一、选择题

1. C　2. D　3. A　4. D　5. C　6. B　7. B　8. C　9. D　10. C　11. D　12. C　13. C　14. D　15. D　16. C　17. A　18. D　19. D　20. D　21. A　22. D　23. D　24. B　25. D

二、计算题

1. $W_f = 200\ kJ, W_v = 0, W = W_f + W_v = 200\ kJ, \Delta_r U = Q - W = -206\ kJ; \Delta_r H = \Delta_r U + \Delta(PV) = \Delta_r U + P\Delta V = -206\ kJ; \Delta_r S = Q_R/T = -20.1\ J \cdot K^{-1}; \Delta_r F = \Delta_r U - T\Delta S = -200\ kJ; \Delta_r G = \Delta_r H - T\Delta S = -200\ kJ$

2. $-dc/dt = kc^n$，将二组数据分别代入 $n = [\lg(-dc_1/dt) - \lg(-dc_2/dt)]/(\lg c_1 - \lg c_2) = 2.2$，可认为反应为二级反应

3. 电池反应：$AgCl(s) + 1/2H_2(P^\theta) \longrightarrow H^+(a=1) + Cl^-(a=1) + Ag(s)$;

$\Delta_r G_m = nFE = -21.52\ kJ \cdot mol^{-1}; \Delta_r S_m = nF(\partial E/\partial T)_p = -62.7\ J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$;

$\Delta_r H_m = \Delta_r G_m + T\Delta_r S_m = -40.205\ kJ \cdot mol^{-1}$

4. 1. L; 2. α; 3. $\alpha + L$; 4. $L + \gamma$; 5. $\alpha + \beta$; 6. β; 7. $\gamma + \beta$; 8. γ; 9. $\gamma + S_{Zn}$

5. $W = \sigma\, dA = -14.34 \times 10^{-6}\ J; S = -3.14 \times 10^{-3}\ J \cdot K^{-1}$

6. (1) 123.00; 320.0; 125.35; 326.58; 38; (2) 右

7. $\{[G_m(T) - U_m(0\ K)]/T\} = 220.37\ J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}; U_m(0\ K) = [\Delta_r U_m(0\ K)] = -76.433\ kJ \cdot mol^{-1} - R\ln K_p = \{[G_m(T) - U_m(0\ K)]/T\} + \Delta U_m(0\ K)/T = 143.938$; $K_p = 3.03 \times 10^{-8}$

8. (1) $9.64 \times 10^{-5}\ h^{-1}$; (2) 3 700 h; (3) 287.9 K

综合练习题三

一、选择题

1. A　2. A　3. A　4. B　5. A　6. B　7. A　8. B　9. D　10. A　11. B　12. D　13. D　14. C　15. D　16. B　17. A　18. A　19. A　20. B　21. D　22. C　23. A　24. C　25. D

二、计算题

1. $\Delta U = 37.56$ kJ;$\Delta H = 40.66$ kJ;$\Delta S = 114.8\ \mathrm{J \cdot K^{-1}}$;$\Delta G = -2160$ J;$\Delta F = -5\,260$ J

2. $\Delta U = -104.4$ kJ; $\Delta H = Q = -114\,200$ J; $W = 9\,810.5$ J; $\Delta S = -96.78\ \mathrm{J \cdot K^{-1}}$; $\Delta G = 0$;$\Delta F = 9.8$ kJ

3. 据 $\ln(k_2/k_1) = (E_a/R)(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2})$，可得平均活化能 $E_a = 92.5\ \mathrm{kJ \cdot mol^{-1}}$;据 $k = A\exp(-Ea/RT)$; $A = 5.26 \times 10^{12}\ \mathrm{s^{-1}}$

4. $\gamma_{\pm} = 0.795$

5. $r = 7.66 \times 10^{-10}$ m; 压力差 $= 1.9 \times 10^8$ Pa

6. 略

7. (1)$K_p = 4.2 \times 10^7$ Pa; (2)$E_{a(正)} = E_{a(逆)} = 44.36\ \mathrm{kJ \cdot mol^{-1}}$;(3)$\Delta_r H_m = 0$

8. (1)$q^e = (2J+1)\exp(-\varepsilon_0^e/kT) = 28.455$

(2)$\frac{N_0}{N} = \frac{q_{e0}}{\sum q_e} = 0.386$;$\frac{N_2}{N} = \frac{q_{e2}}{\sum q_e} = 0.219$

(3)$S_m^e = R\ln q^e + RT\ln(\frac{\partial \ln q^e}{\partial T})_{V,N}$

综合练习题四

一、选择题

1. C　2. C　3. C　4. C　5. D　6. A　7. D　8. A　9. D　10C　11. C　12. B　13. A　14. B　15. C　16. B　17. B　18. B　19. D　20. C　21. D　22. B　23. A　24. C　25. D　26. C

二、计算题

1. (1)$Q = 2.257$ kJ;$W = 172.3$ J;$\Delta U = 2\,084.9$ J;$\Delta S = 6.05\ \mathrm{J \cdot K^{-1}}$;$\Delta G = 0$;

(2)$Q = \Delta U$; $W = 0$;ΔU、ΔH、ΔG 与(1)中相同

2. (1)已知半衰期 $t_{1/2}$ 与起始压力 p_0成反比，这是二级反应的特点，故用二级反应的公式 $t_{1/2} = 1/kc_0 = RT/kp_0$;$k = RT / t_{1/2} \cdot p_0$;$k(967\ \mathrm{K}) = 0.135\ (\mathrm{mol \cdot dm^{-3}})^{-1}\ \mathrm{s^{-1}}$;$k(1\,030\ \mathrm{K}) = 0.842\ (\mathrm{mol \cdot dm^{-3}})^{-1} \cdot \mathrm{s^{-1}}$(2) 据 $E_a = R[T_1T_2/(T_2 - T_1)]\ln(k_2/k_1)$;可得平均活化能 $E_a = 240.6\ \mathrm{kJ \cdot mol^{-1}}$;(3) 据 $A = k\exp(E_a/RT)$，可得 $A = 1.34 \times 10^{12}(\mathrm{mol \cdot dm^{-3}})^{-1} \cdot \mathrm{s^{-1}}$

3. $\varphi^0(H^+/H_2) = -(0.059\,16\ \mathrm{pH} - 0.40)\ \mathrm{V} = -0.636\,6$ V;$\varphi^0(Fe^{2+}/Fe) = -0.617\,7$ V;$\varphi^0(Fe^{2+}/Fe) < \varphi^0(H^+/H_2)$;$Fe^{2+}$易还原为 Fe，$H_2$被氧化为 H^+，故容器不被腐蚀

4. $p = 2.02 \times 10^{-6}\ \mathrm{mol \cdot m^{-2}}$

5. (1)$p^*_{A,350\ K} = 42\,738.6$ Pa(2)$\Delta H = 40.61$ kJ; $\Delta S = 123\ \mathrm{J \cdot K^{-1}}$;$\Delta G = -7$ J

6. $\Delta_f G_m = \Delta_r G_m^0(\text{HCl},g) + \Delta_f G_m^0(\text{NH}_3,g) - \Delta_f G_m^0(\text{NH}_4\text{Cl})$

$k^0 = \exp(-\dfrac{\Delta G}{RT})$；$K^0 = p_{\text{NH}_3(g)} p_{\text{HCl}(g)}$

7. (1) $E = \varphi^0_{\text{AgCl/Ag}} - \varphi^0_{\text{H}_2/\text{H}^+} - \dfrac{RT}{2F}\ln\alpha^2_{\text{H}^+} \cdot \alpha^2_{\text{Cl}^-}$

(2) $\Delta_r G = = -zEF = -2 \times 0.465\,8 \times 96\,500 = -89\,899.4\ \text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$

(3) $\lg\gamma_{\pm} = -A|z_+ z_-|\sqrt{I} = -0.059\,15 \times 0.010 = -0.000\,591\,5, \gamma_{\pm} = 0.998\,6$

$E = \varphi^0_{\text{AgCl/Ag}} - \dfrac{RT}{2F}\ln(\gamma_{\pm}\dfrac{m_{\pm}}{m^0})^2, \varphi^0_{\text{AgCl/Ag}} = 0.347\,5\ \text{V}$

综合练习题五

一、选择题

1. D　2. A　3. C　4. B　5. C　6. C　7. B　8. C　9. A　10. C　11. C　12. D　13. D　14. C　15. C　16. C　17. C　18. B　19. B　20. B　21. C　22. B　23. D　24. A　25. D

二、计算题

1. $p = \dfrac{nRT}{V-nb} - \dfrac{an^2}{V^2}$；$W = \int_{V_1}^{V_2} p\mathrm{d}V$；

$\mathrm{d}U = \left(\dfrac{\partial U}{\partial T}\right)_V \mathrm{d}T + \left(\dfrac{\partial U}{\partial V}\right)_T \mathrm{d}V = T\left(\dfrac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p$

$\mathrm{d}H = \left(\dfrac{\partial H}{\partial T}\right)_V \mathrm{d}T + \left(\dfrac{\partial H}{\partial V}\right)_T \mathrm{d}V = \left\{T\left(\dfrac{\partial p}{\partial T}\right)_V + V\left(\dfrac{\partial p}{\partial T}\right)_T\right\}\mathrm{d}V$

$Q = \Delta U + W$

2. 因为是 1－1 对峙反应，其动力学反应可写为

$$\mathrm{d}x/\mathrm{d}t = k_1(a-x) - k_{-1}x$$

达到平衡时，

$\mathrm{d}x/\mathrm{d}t = 0$，　$k_1(a - x_e) = k_{-1}x_e$

$K = k_1/k_{-1} = x_e/(a - x_e) = 13.28/(18.23 - 13.28) = 2.68$ (1)

从平衡条件得 $k_{-1} = k_1(a - x_e)/x_e$

代入动力学方程得 $\mathrm{d}x/\mathrm{d}t = k_1(a-x) - [k_1(a - x_e)/x_e]x = k_1 a(x_e - x)/x_e$

定积分可得 $\ln[x_e/(x_e - x)] = k_1 at/x_e = (k_1 + k_{-1})t$

用题中数据可得一系列$(k_1 + k_{-1})$值，取平均值：$k_1 + k_{-1} = 9.48 \times 10^{-3}\ \text{min}^{-1}$

解(1)和(2)联立方程得：$k_1 = 6.90 \times 10^{-3}\ \text{min}^{-1}$，$k_{-1} = 2.58 \times 10^{-3}\text{min}^{-1}$

3. (1) 负极：$\text{Ag(s)} + \text{I}^-(a_{\text{I}^-}) - e^- \longrightarrow \text{AgI(s)}$

　　正极：$1/2\text{I}_2(\text{s}) + e^- \longrightarrow \text{I}^-(a_{\text{I}^-})$

$\text{Ag(s)} + 1/2\text{I}_2(\text{s}) \longrightarrow \text{AgI(s)}$

$E^0 = \varphi^0_{\text{I}_2/\text{I}^-} - \varphi^0_{\text{AgI/Ag}} = 0.687\,9\ \text{V}$

$\Delta_r G = -zEF = -RT\ln K_a$

(2) $zF\left(\dfrac{E_2}{T_2} - \dfrac{E_1}{T_1}\right) = \Delta_r H_m\left(\dfrac{1}{T_1} - \dfrac{1}{T_2}\right)$

4. $P_S=\frac{2\gamma\cos\theta}{R}=\Delta\rho gh$;　　　$\gamma=\frac{R\Delta\rho gh}{2\cos\theta}=0.370\ 2$

若要水能在汞上铺展,则须有 $\gamma(Hg-g)>\gamma(Hg-H_2O)+\gamma(H_2O-g)$

5. (1) $p^*_{Na(1,1\ 155\ K)}=6.04\times10^{10}$ Pa

(2) $\Delta H=29.71$ kJ · mol^{-1}　　$\Delta S=\frac{\Delta H}{T}+nR\ln\frac{p_1}{p_2}=41.32$ J · mol^{-1}

$\Delta G=\Delta H-T\Delta S=-18.01$ kJ · mol^{-1}

6. (1) $K^0=\exp\left(-\frac{\Delta G}{RT}\right)$　　$\Delta_rG_m^0=\Delta_rH_m^0-T\Delta_rS_m^0$

(2) $\frac{d\ln K_p}{dT}=\frac{\Delta_rH_m}{RT^2}$

(3) $K_p^0=\frac{(2a)^2}{1-a}$; $p_{总}=p_{H_2}+p_{CH_4}=0.010$ bar 联立求解

7. 略

综合练习题六

一、选择题

1. A　2. C　3. D　4. C　5. B　6. B　7. D　8. A　9. D　10. B　11. A　12. D　13. C　14. C　15. C　16. A　17. C　18. D　19. D　20. D　21. D　22. C　23. B　24. B　25. B

二、计算题

1. (1) $\Delta U=0$; $\Delta H=0$; $W=-2\ 305.13$ J; $\Delta S_{隔离}=0$; $\Delta G=\Delta F=-W=2\ 305.13$ J

(2) ΔU、ΔH、ΔS、ΔG、ΔF 皆同(1)

$W=Q=p\Delta V=-3\ 326$ J

2. $\Delta S=7.62$ J · K^{-1} · mol^{-1}; $\Delta G=-2\ 285.4$ J

3. (1)反应级数为 2;(2)810 K

4. (1)略;(2) $E=1.417$ V;(3) $\Delta G=-136.779$ kJ · mol^{-1}; $\Delta G^0=-131\ 075.95$ J · mol^{-1}; $K^0=9.47\times10^{22}$

5. $K_b=2.58$ K · kg · mol^{-1}; $\Delta H=31.4$ kJ · mol^{-1}

6. 三相点时 $T=1\ 583.6$ K,利用$\frac{d\ln K}{dT}=C+\frac{E_a}{RT^2}$

7. 略

8. (1) $H_2(g,p^0)+Ag_2O(s)=2Ag(s)+H_2O(l)$

(2) $\Delta_rG=-zEF=-RT\ln K_a$

(3) $Q=-nZFn$; $n=0.152$ mol; $\Delta_fH_m^0(Ag_2O)=-89.85$ kJ

9. (1) $Pb+2SO_4^{2-}+H_2O = PbSO_4+SO_3^{2-}+2OH^-$

(2) $E=2.714$ V

综合练习题七

一、选择题

1. D　2. C　3. D　4. B　5. C　6. C　7. B　8. B　9. A　10. A　11. C　12. A　13. D　14. D　15. A　16. B　17. C　18. D　19. B　20. C　21. D　22. B　23. B　24. C　25. C

二、计算题

1. $\Delta U=0;W=Q=2.24\ kJ;\Delta H=0;\Delta S$(体系) $=7.5\ J\cdot K^{-1};\Delta S$(环境) $=-7.5\ J\cdot k^{-1}$

ΔS(孤立) $=\Delta S$(环境) $+\Delta S$(体系) $=0;\Delta G=\Delta F=-2.24\ kJ$

2. $T=308.4\ K$

3. $k=4.0\ L\cdot mol^{-1}\cdot min^{-1}$

4. (1)负极：$H_{2(g)}-2e^-\longrightarrow 2H^+(\alpha)$

正极：$Hg_2Cl_2(s)+2e^-\longrightarrow 2Hg(s)+2Cl^-(\alpha)$

电池反应：$H_2(g)+Hg_2Cl_2(s)\rightarrow 2Hg(s)+2Cl^-(\alpha)+2H^+(\alpha)$

(2)φ(甘汞) $=0.463\ V$；(3) $\Delta_rG_m=-76.81\ kJ\cdot mol^{-1}$

5(1)液体刚凝聚时呈现两相平衡，气相中的总压与液相组成的关系为：

$p=p_A+p_B=p_A^*x_A+p_B^*x_B=0.4p^\circ x_A+1.2p^\circ(1-x_A)=1.2\ p^\circ-0.8p^\circ x_A$

$y_A=p_A/p=p_A^*x_A/p$

$0.4=0.4px_A/(1.2p^\circ-0.8p^\circ x_A)$

$x_A=0.666\ 7$ 可得 $p=6.755\times10^4 Pa$

(2)正常沸点时：$p=p^\circ,p^\circ=1.2p^\circ-0.8p^\circ x_A;x_A=0.25,x_B=0.75$

6. (1)$k=1\ 000;p=1.4\times10^9\ Pa$；(2)$m=3.73\ g$；(3) $\Delta_rH_m=948.48\ kJ\cdot mol^{-1}$；$\Delta_rG_m=-222.97\ kJ\cdot mol^{-1};\Delta_rS_m=0.92\ kJ\cdot mol^{-1}$

7. (1)$Pb_{(s)},PbSO_{4(S)}\mid H_2SO_{4(\alpha=1)}\mid Hg_2SO_{4(S)},Hg_{(l)}$

(2) $\Delta_rG_m=-93.09\ kJ\cdot mol^{-1};\Delta_rH_m=-88.09\ kJ\cdot mol^{-1};Q_r=5\ 004\ J$

(3)$a=0.03$

8. $\ln p^0/(3p^0-2p^*)=kt;k=0.119\ h^{-1};t_{1/2}=5.82\ h^{-1}$

综合练习题八

一、选择题

1. C　2. A　3. B　4. B　5. B　6. A　7. A　8. B　9. B　10. D　11. D　12. D　13. C　14. A　15. C　16. D　17. D　18. D　19. D　20. D　21. B　22. A　23. C　24. B　25. D

二、计算题

1. $\Delta G=-8.59\ kJ$

2. $-d[(C_2H_5)_2O]/dt=(k_1k_2k_3/k_4)^{1/2}[(C_2H_5)_2O]$

3. 负极：$2Hg(l)+2Br^-(\alpha)-2\ e^-\longrightarrow Hg_2Br_2(s)$

正极：$2AgBr(s)+2e^-\longrightarrow 2Ag(s)+2\ Br^-(\alpha)$

电池反应：$2Hg(e)+2AgBr(s)\longrightarrow Hg_2Br_2(s)+2\ Ag(s)$

$\Delta_rG_m=-13.13\ kJ\cdot mol^{-1};\Delta_rS_m=60.22\ J\cdot mol^{-1};\Delta_rH_m=4.81\ kJ\cdot mol^{-1}$

4. $y_A=0.33,y_B=0.67$；气相中 $n_A=0.244\ mol,n_B=0.496\ mol$

5. (1) $k^0=3.80$；$\Delta_r G_m=-212.95\ \mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$；(2) $\alpha=75.5\%$

6. 电池反应 $Ag_2O(s)+H_2(g)\longrightarrow 2Ag(s)+H_2O(l)$ (1) $\Delta G_1=-ZFE$

$H_2(g)+0.5O_2(g)\longrightarrow H_2O(l)$ (2) $\Delta G_2=\Delta_f G_m(H_2O)$

$Ag_2O(s)\longrightarrow 2Ag(s)+0.5O_2(g)$ (3) ΔG_3

$\Delta G_3=\Delta G_1-\Delta G_2=-zFE-\Delta_f G_m(H_2O)=\Delta_r G_m=-RT\ln K^0=-RT\ln(p_{O_2}/p^0)^{1/2}$

$P_{O_2}=11.0\ \mathrm{kPa}$

7. $n=2$；$k=1.23\times10^{-4}\ \mathrm{kPa^{-1}\cdot s^{-1}}$；$t=38\ \mathrm{s}$

8. $E_a=51.13\ \mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$；$k=70.12\times10^{-3}\ \mathrm{L\cdot mol^{-1}\cdot s^{-1}}$

综合练习题九

一、选择题

1. A　2. C　3. D　4. C　5. C　6. C　7. B　8. B　9. D　10. D　11. D　12. D　13. D　14. A　15. B　16. D　17. B　18. B　19. C　20. B　21. C　22. B　23. D　24. C　25. C

二、计算题

1. $[\partial(\Delta_r G_m/T)/\partial T]_p=169\times10^3/T^2-7.21/T$；与 $[\partial(\Delta_r G_m/T)/\partial T]_p=-\Delta_r H_m/T^2-7.21/T$ 比较得

$\Delta_r H_m=-169\times10^3+7.21T=-166.9\ \mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$

$(\partial\Delta_r G_m/\partial T)_p=116.28+7.121\ln T$ 与 $(\Delta_r G_m/\partial T)_p=-\Delta_r S_m$ 比较得

$\Delta_r S_m(298\ \mathrm{K})=116.28+7.121\ln298=-75.7\ \mathrm{J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}}$

2. $4PH_3(g)\longrightarrow P_4(g)+6H_2(g)$

(1) $-\dfrac{d[PH_3]}{dt}=k[PH_3]^n[PH_3]=2.45\ \mathrm{kPa}$；$p_{总}=47.86-5.25\ P$；

(2) 一级反应

3. (1) $Pt|Fe^{3+},Fe^{2+}\|Ag^+|Ag(s)$

(2) $E^0=0.0281\ \mathrm{V}$；$K_a^0=2.988$

(3) $[Ag^+]=0.0442\ \mathrm{mol\cdot kg^{-1}}$

4. $\alpha_{丙酮}=0.5$；$\gamma_{丙酮}=1.25$；$\alpha_{甲醇}=0.66$；$\gamma_{甲醇}=1.1$

5. (1) $x=86.5\%$；

(2) 增大压力，最大转化率不变；提高活度，最大转化率减小

6. (1) 先计算有可能在阴极放电的所有阳离子的析出电势

$\varphi_{Zn^{2+}/Zn}=\varphi^0_{Zn^{2+}/Zn}+(RT/2F)\ln a_{Zn^{2+}}=-0.763\ \mathrm{V}+(RT/2F)\ln0.1=-0.793\ \mathrm{V}$

$\varphi_{Cd^{2+}/Cd}=\varphi^0_{Cd^{2+}/Cd}+(RT/2F)\ln a_{Cd^{2+}}=-0.403\ \mathrm{V}+(RT/2F)\ln0.1=-0.733\ \mathrm{V}$

$\varphi_{H^+/H_2}=1.014\ \mathrm{V}$

在阴极上，析出电势最大的金属首先析出，所以 Cd 先在阴极析出，其次是 Zn。

(2) 当 Zn(s) 开始析出时，

$$\varphi^0_{Zn^{2+}/Zn}=\varphi^0_{Cd^{2+}/Cd}=-0.793\ \mathrm{V}$$

$$-0.403\ \mathrm{V}+(RT/2F)\ln a_{Cd^{2+}}=-0.793\ \mathrm{V}$$

$a_{Cd^{2+}} = 6.0\times 10^{-14}$, $[Cd^{2+}] = 6.0\times 10^{-14}\ mol\cdot kg^{-1}$

7. $k = \frac{kT}{h}(c^{\ominus})^{1-n}\exp\left(\frac{-\Delta_r^{\neq} H_m^{\ominus}}{RT}\right) = 75.66\ s^{-1}$; $t_{1/2} = 0.01\ s$

8. 略

9. $K_{300}^{\ominus} = 27\ 020\ Pa$; $K_{310}^{\ominus} = 28\ 869\ Pa$; $\Delta_r H_m^{\ominus} = 96.17\ J$

综合练习题十

一、选择题

1. A 2. B 3. B 4. A 5. D 6. B 7. D 8. D 9. A 10. D 11. B 12. A 13. D 14. B 15. B 16. C 17. C 18. C 19. C 20. C 21. C 22. D 23. C 24. D 25. D 26. C 27. B

二、计算题

1. 略

2. $\Delta S = 114.83\ J\cdot K^{-1}$; $\Delta G = -2150\ kJ$

3. (1)略;(2)$t_{1/2} = 69.3\ min$; $k_A = 0.01\ min^{-1}$; (3) $t_{1/2} = 0.693\ min$; $t = 1.61\ min$

4. (1)$Zn(s) + 2AgCl(s) \longrightarrow Zn^{2+}(\alpha_1) + 2Cl^{-1}(\alpha_2) + 2Ag(s)$;(2)$K = 2.18\times 10^{34}$
(3)$\gamma_{\pm} = 0.521$;(4)$Q = -23\ 120.6\ J$

5. 略

6. 略

7. 略

8. 略

9. 略